



Estudo de saibros de granitóides biotíticos para avaliação dos teores em terras raras

Maria João Pereira Freitas de Oliveira

Mestrado em Geologia

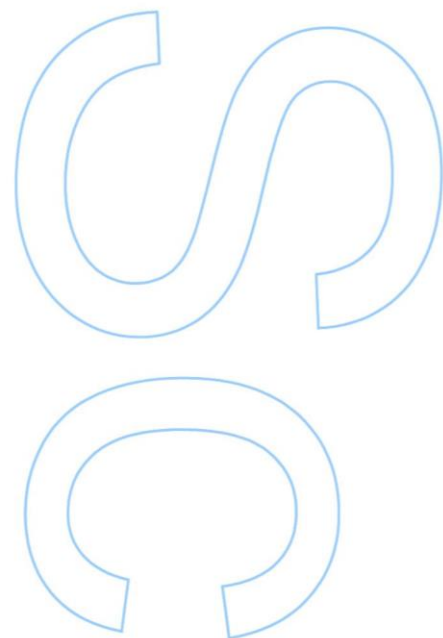
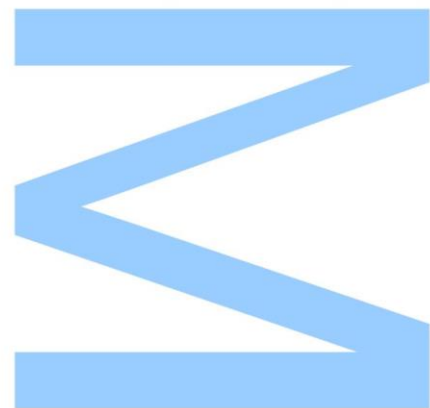
Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território
2016

Orientador

Fernando Noronha, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto

Coorientador

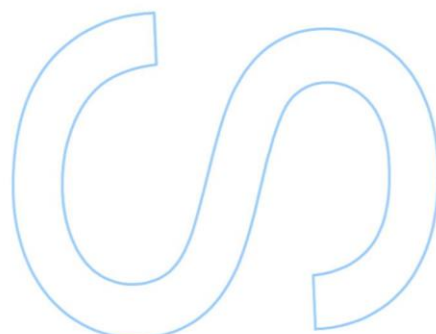
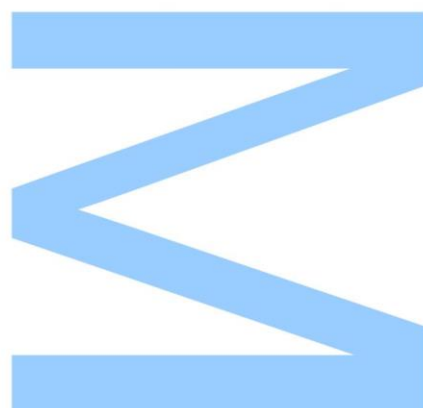
Helena Brites, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto





Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.
O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

O tema da presente dissertação de mestrado foi-me proposto pelo Professor Doutor Fernando Noronha. Assim, dirijo-lhe as minhas primeiras palavras de agradecimento. O meu muito obrigada pela orientação, disponibilidade e ajuda sempre prestadas durante todo o ano letivo, e por todo o tempo e conhecimentos disponibilizados.

À Doutora Helena Brites, coorientadora deste trabalho, quero agradecer pelo apoio e ajuda dados.

Ao Professor Doutor Mário Rui Machado Leite pela oportunidade de utilizar equipamentos existentes no Campus de São Mamede de Infesta do Laboratório Nacional de Energia e Geologia, bem como por toda a sua ajuda e tempo dispensados.

À Doutora Alexandra Guedes obrigada pela disponibilidade e auxílio na utilização do espectrómetro Raman.

Aos meus pais e à minha irmã, a minha enorme gratidão por aceitarem as minhas escolhas, apoiando-me sempre. Obrigada por todo o vosso carinho, dedicação, confiança, esforço e paciência. Sem vocês nada disto seria possível.

Aos meus familiares que me acompanharam, o meu obrigada, em especial à minha prima Sofia, pela ajuda no inglês.

Para finalizar, quero ainda agradecer a todos os colegas e amigos que de forma direta ou indireta fizeram parte de todo o meu percurso académico e pessoal, em particular à Adriana, Marina e Cátia pela companhia e por toda a ajuda dada aquando da realização deste trabalho.

Resumo

A presente dissertação tem como objetivo principal a avaliação dos teores em terras raras (TR) em saibros resultantes da meteorização de granitos biotíticos, e a tentativa de saber se teria havido mobilidade e enriquecimento em TR comparativamente com a rocha mãe por concentração residual.

Para atingir este objetivo, foi primeiramente feita uma pesquisa bibliográfica para a escolha de um granito no norte de Portugal que contenha teores mais elevados em terras raras. Foi escolhido o granito da Senhora dos Perdidos, freguesia de Penacova, Felgueiras, e realizada a amostragem dos saibros.

O maciço granítico de Felgueiras é composto predominantemente por um granodiorito biotítico porfiróide com matriz de grão médio. Este granitóide possui teores de terras raras, nomeadamente terras raras leves (TRL) mais elevados comparativamente com outros granitos portugueses, e possui na sua constituição minerais pesados, portadores desses elementos, como zircão e monazite. Neste trabalho é dada especial relevância a este último mineral, pois revelou-se ser o mais rico em TRL.

Foram realizadas análises químicas de elementos maiores, menores e elementos vestigiais ou traço no saibro e na rocha mãe para comparação. Verifica-se que no saibro há um enriquecimento em TRL relativamente às terras raras pesadas (TRP), comparativamente com o granito mãe. No entanto, os teores totais de terras raras entre o saibro e o granito são idênticos, o que leva a concluir que o papel da meteorização não terá influenciado substancialmente a variação de teores em terras raras.

Para estudo de minerais mais densos foram utilizadas duas metodologias: separação hidrográvica (jiga Denver e mesa Wilfley) no Campus de São Mamede de Infesta do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), seguida de separação eletromagnética; e uma separação granulométrica e densimétrica, por líquidos densos, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Esses minerais foram depois identificados por petrografia, difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia Raman.

Foi possível verificar que a grande maioria dos grãos existentes nos saibros são mistos e de forma irregular. Confirmou-se a existência de minerais portadores de elementos de terras raras como o zircão, monazite e ainda outros fosfatos de terras raras em películas que cobrem outros minerais do granito como a biotite, o que leva à suposição que estes últimos serão secundários, isto é, formaram-se supergenicamente.

Conclui-se que em relação a outros granitos portugueses o granito de Felgueiras e os saibros resultantes deste possuem valores de terras raras leves mais elevados que os teores da composição média da crosta superior. Como parte dos fosfatos primários foram remobilizados dando lugar a fosfatos secundários verifica-se uma tendência para um ligeiro enriquecimento, no nível de erosão estudado, pelo que representam uma pré-concentração em TRL.

Palavras-chave: terras raras; minerais pesados; monazite; rochas graníticas; meteorização.

Abstract

The current thesis had as a main goal the evaluation of the levels of rare earth elements (REE) in granite-derived regoliths, and the attempt of knowing if there was any mobility and enrichment of those elements in comparison with the parent rock by residual concentration.

To reach the above goal, it was primarily done a bibliographic research to choose a granite with a high level of REE in the north of Portugal. It was chosen the Senhora dos Perdidos granite at Penacova Parish, Felgueiras, and it was realized the sampling of the granite-derived regoliths.

The granitic massif of Felgueiras is dominated by a porphyritic biotite granodiorite with a medium-grained matrix and potassium feldspar megacrysts. This granite has high levels of REE, namely light REE (LREE), in comparison with other Portuguese granites, and it has in its composition heavy minerals with the intended elements such as zircon and monazite. This work puts special emphasis on this last mineral, because it turned out to be the richest in LREE.

Chemical analyses of major, minor and trace elements were conducted on part of the sample and on granite to comparison. It is verified that in the granite-derived regolith there is an enrichment of LREE relatively to heavy REE (HREE), in comparison with the original granite. Despite this fact, the total REE contents of the granite-derived regolith and the original granite are similar, leading to the conclusion that the role of weathering did not substantially influence the variation of the REE levels.

In order to get a dense mineral concentrate, two methodologies were used: hydrogravitic separation (Denver jig and Wilfley table) at the *Campus de São Mamede de Infesta* of the *Laboratório Nacional de Energia e Geologia*, followed by electromagnetic separation; and particle size separation and densimetric separation with heavy liquids at *Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*.

In order to identify the densest minerals, the following techniques were used: petrography, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy.

It was possible to observe that the existent grains are mixed and have an irregular shape. The existence of minerals with REE such as zircon and monazite was confirmed. There are films of REE phosphates covering other minerals, such as biotite, which leads to the assumption that they are secondary, and thus, formed supergenically.

It is concluded that in comparison with other Portuguese granites and the levels of the medium composition of the upper continental crust, the granite of Felgueiras and its derived regolith have high levels of LREE. As part of the primary phosphates were

remobilized giving rise to secondary phosphates, there is a tendency for a slight enrichment, at the level of erosion studied, representing a preconcentration in LREE.

Keywords: rare earth elements; heavy minerals; monazite; granitic rocks; weathering.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo	iii
Abstract	v
Índice.....	vii
Índice de figuras	x
Índice de quadros	xiv
Lista de abreviaturas.....	xv
1.Introdução.....	1
1.1.Objetivos	1
1.2.Metodologia.....	2
2.Elementos de terras raras.....	3
2.1.Introdução	3
2.2.Abundância dos elementos de terras raras na crosta terrestre.....	5
2.3.Usos e mercados dos elementos de terras raras.....	6
2.4.As TR como matérias primas críticas	8
2.5.A procura de terras raras e a sua economia.....	9
2.6.Minerais portadores de terras raras.....	12
2.7.Produção e exploração de elementos de terras raras.....	14
2.8.Origem dos jazigos de terras raras.....	15
3.Rochas graníticas do norte de Portugal	18
3.1.Introdução	18
3.2.Trabalhos prévios.....	19
3.3.Enquadramento geológico.....	20
3.4.Geologia regional	25
4.Escolha do maciço granítico para estudo e sua localização e caracterização.....	31
4.1.Introdução	31
4.2.Escolha do maciço granítico.....	31
4.3.Maciço granítico de Felgueiras.....	35

4.3.1.Localização geográfica	35
4.3.2.Localização geotectónica.....	35
4.3.3.Geologia local	35
4.3.4.Petrografia e mineralogia	38
4.3.5.Geocronologia e geoquímica	39
4.4.Utilização de um saibro granítico.....	40
5.Estudo do saibro granítico de Felgueiras	42
5.1.Introdução	42
5.2.Amostragem e estudo	42
5.2.1.Amostragem	42
5.2.2.Quartilhamento	43
5.2.3.Amostra B ₁ (amostra para estudo geoquímico).....	44
5.2.4.Amostra A.....	46
5.2.4.1.Separação hidrogravítica - Jiga	46
5.2.4.2.Separação hidrogravítica - Mesa	48
5.2.4.3.Separação eletromagnética.....	50
5.2.5.Amostra B ₂	52
5.2.5.1.Crivagem.....	53
5.2.5.2.Separação densimétrica.....	54
5.2.6.Estudo dos minerais pesados das amostras A e B ₂	57
5.2.6.1.Separação manual à lupa.....	57
5.2.6.2.Difração de raios-X.....	58
5.2.6.3.Microscopia eletrónica de varrimento	59
5.2.6.4.Espectroscopia Raman	60
5.3.Resultados	61
5.3.1.Análises litogeoquímicas (amostra B ₁).....	61
5.3.2.Estudo dos minerais pesados (amostras A e B ₂)	63
5.3.3.Espectroscopia Raman (amostra B ₂)	69
6.Considerações finais.....	71

Referências bibliográficas.....	72
Anexo I – Características eletromagnéticas de alguns minerais	77
Anexo II – Resultados obtidos na difração de raios-X.....	79
Anexo III – Resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento.....	83
Anexo IV – Resultados obtidos nas análises litogeoquímicas	100

Índice de figuras

Figura 1 - Mercados de terras raras (percentagens baseadas no peso utilizado) (Castor & Hedrick, 2006)	7
Figura 2 - Materiais críticos para a União Europeia com destaque para as TR	8
Figura 3 - Preços em dólares americanos das TRL desde Janeiro de 2001 a Dezembro de 2010 (Metal-Pages.com in DOE, 2012)	11
Figura 4 - Preços em dólares americanos das TRP desde Janeiro de 2001 a Dezembro de 2010 (Metal-Pages.com in DOE, 2012)	11
Figura 5 - Localização das minas de TR no mundo e tipo de jazigo correspondente (Castor & Hedrick, 2006)	15
Figura 6 - Comparação entre as zonas geotectónicas de Lotze (esquerda) e as zonas de Julivert <i>et al.</i> (direita) (Julivert <i>et al.</i> , 1974)	21
Figura 7 - <i>Flack tectonics model</i> (Pereira <i>et al.</i> , 1993)	22
Figura 8 - Mapa simplificado dos terrenos tectonoestratigráficos do Noroeste da Península Ibérica (Ribeiro, 1974; <i>Adapt.</i> por Llana-Funez & Marcos, 2000)	22
Figura 9 - Domínios estruturais da Zona Centro Ibérica: Domínio das dobras deitadas (<i>Domain of recumbent folds</i>) e Domínio das dobras verticais (<i>Domain of vertical folds</i>) (Diez Balda <i>et al.</i> , 1990)	24
Figura 10 - Classificação geotectónica dos granitóides com destaque para os do tipo Hercynotype (Pitcher, 1987)	26
Figura 11 - Distribuição dos granitóides variscos da Zona Centro Ibérica (Ferreira <i>et al.</i> , 1987; <i>Adapt.</i> por Dias <i>et al.</i> , 2010)	27
Figura 12 A - Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/500.000 (www.lneg.pt/servicos/139); B – Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/200.000 (www.lneg.pt/servicos/142)	28
Figura 13 - Espectro de TR dos granitos de duas micas sintectónicos. A - Granitos porfiróides, de grão grosseiro a médio, de duas micas; B - Granitos de grão fino a médio de duas micas, localmente com biotite ou moscovite; C - Granitos de grão médio de duas micas; F - Granitos de grão grosseiro, de duas micas (Noronha <i>et al.</i> , 2006)	31
Figura 14 - Espectro de TR dos granitos de duas micas tardi a pós-tectónicos. A - Granitos de grão médio a grosseiro com esparsos megacristais de duas micas; B - Granitos porfiróides, de grão médio a grosseiro, de duas micas (Noronha <i>et al.</i> , 2006)	32
Figura 15 - Espectros de TR relativos aos granitóides biotíticos. Granitos sintectónicos GII1c – Granitos e granodioritos porfiróides de grão médio a grosseiro, essencialmente biotíticos; Granitos Sin a tardi-tectónicos GII2b – Granito porfiróide de grão grosseiro,	

essencialmente biotítico; Granitos Tardi a pós-tectónicos GII3a – Quartzodioritos e quartzonoritos biotíticos; GII3a1 – Granodioritos porfiróides, biotíticos; GII3b – Monzogranitos porfiróides de grão médio, essencialmente biotíticos; GII3c – Monzogranitos de grão médio a fino, com esparsos megacristais, essencialmente biotíticos (Noronha <i>et al.</i> , 2006)	33
Figura 16 - Espectro de TR relativo aos granitóides biotíticos tardi e pós-tectónicos. GIIla – Granitos e granodioritos de grão fino a médio, por vezes porfiróides biotíticos; GIIlb – Granito porfiróide de grão grosseiro a médio, essencialmente biotítico; GIIlc – Granitos porfiróides ou de tendência porfiróide, de grão médio, essencialmente biotítico	33
Figura 17 - Variação na concentração de terras raras (ppm) e nas relações $(La/Yb)_N$ e $(Gd/Yb)_N$ dos granitos biotíticos de Refoios do Lima, Sameiro, Felgueiras, Lamego e Ucanha-Vilar, em função do parâmetro B ($B=Fe+Mg+Ti$, expresso em milicatiões por 100g de rocha) (Simões, 2000).....	34
Figura 18 - Localização geográfica de Felgueiras (http://professores.esfelgueiras.org/professores/geofelgueiras/localizacao%20do%20concelho.htm)	35
Figura 19 - Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/50.000 com localização da folha 9B (Guimarães) (www.ineg.pt/servicos/215)	36
Figura 20 - Carta geológica do setor envolvente do maciço granítico de Felgueiras com localização do sítio de amostragem (triângulo azul) (<i>Adapt.</i> Andrade <i>et al.</i> , 1986 com ajuda do programa ArcGIS)	37
Figura 21 - Aspeto macroscópico do granito de Felgueiras.....	38
Figura 22 - Projeção dos granitos de Refoios do Lima, Sameiro, Felgueiras, Lamego e Ucanha-Vilar num diagrama Q-A-P de Streckeisen (1976) baseado no cálculo das normas ajustadas à composição química real dos minerais. (1-granito alcalino; 2-granito; 3-granodiorito; 4-tonalito) (Simões, 2000)	39
Figura 23 - Alteração de um granodiorito sob clima temperado (<i>Adapt.</i> Blatt <i>et al.</i> , 1972 in apontamentos das aulas de Recursos Geológicos de F. Noronha)	41
Figura 24 - Localização do sítio de amostragem na Senhora dos Perdidos, Felgueiras, com as coordenadas 41°22'01"N 8°14'53"W (imagem obtida utilizando o Google Earth)	42
Figura 25 A - Local de amostragem e algum do material utilizado; B – Saco com amostra B transportado para o DGAOT para estudo posterior	43
Figura 26 - Quartilhador existente no DGAOT, FCUP, utilizado para a divisão da amostra	44
Figura 27 - Moinho de ágata Fritsh utilizado na moagem da amostra (DGAOT, FCUP)	45

Figura 28 - Marmita WIDIA 250cm ³ colocada no moinho de ágata Fritsh (DGAOT, FCUP)	45
Figura 29 - Localização do sítio de amostragem (Sra. dos Perdidos) e do centro de Rande, Felgueiras (imagem obtida utilizando o Google Earth)	46
Figura 30 - Jiga Denver, existente no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG, onde se realizou a separação da amostra	47
Figura 31 - Mesa hidrográvica Wilfley, existente no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG, onde se realizou separação da amostra.....	48
Figura 32 - Pormenor da concentração de material escuro na parte superior da mesa hidrográvica Wilfley.....	49
Figura 33 - Separador eletromagnético Frantz existente no DGAOT, FCUP.....	51
Figura 34 - Frações resultantes da separação eletromagnética (A-G) <0.5mm e sem separação (H-I) >0.5mm da amostra A; A: Paramagnética a 0.4A; B: Paramagnética a 0.8A; C: Paramagnética a 1A; D-G: Diamagnética a 1A; H: Fração com granulometria compreendida entre 0.5 e 1mm; I: Granulometria superior a 1mm.....	52
Figura 35 - Coluna de peneiros sobre uma base vibratória utilizada (DGAOT, FCUP)	53
Figura 36 A - Separação densimétrica utilizando bromofórmio; B - Pormenor da deposição do material mais denso no fundo do balão volumétrico	55
Figura 37 - Frações resultantes da separação densimétrica.....	56
Figura 38 - Lupa binocular utilizada para a separação de minerais (DGAOT, FCUP) .	58
Figura 39 - Lâmina com fita com cola em ambos os lados com uma grelha desenhada e com um mineral no centro de cada quadrado; e agulha utilizada na separação dos minerais.....	58
Figura 40 - Microscópio eletrónico de varrimento do Centro de Materiais da Universidade do Porto.....	60
Figura 41 - Lâmina com os minerais e com a película de carbono necessária para observação no MEV	60
Figura 42 - Espectrómetro Raman mais antigo do DGAOT, FCUP, utilizado para identificação dos grãos	61
Figura 43 - Espectro de TR do saibro granítico da Senhora dos Perdidos e do granito de Rande (Para a normalização foram usados valores de Evensen <i>et al.</i> , 1978)	63
Figura 44 - Imagem do grão 1C obtida com o microscópio eletrónico de varrimento com localização do sítio onde foi efetuado o espectro Z1 correspondente a biotite.....	67
Figura 45 – Espectro EDS Z1 da biotite identificada no grão 1C.....	67
Figura 46 - Imagem do grão 1C obtida com o microscópio eletrónico de varrimento com pormenor para o local onde foi realizado o espectro Z2.....	68
Figura 47 – Espectro EDS Z2 do fosfato de Ce, La e Nd identificado no grão 1C.....	68

Figura 48 - Espectro representativo de zircão obtido por espectroscopia Raman	69
Figura 49 - Espectro representativo de magnetite obtido por espectroscopia Raman ..	69
Figura 50 - Espectro representativo de ilmenite obtido por espectroscopia Raman	70
Figura 51 - Espectro representativo de monazite obtido por espectroscopia Raman ..	70
Figura 52 - Espectro representativo de apatite obtido por espectroscopia Raman	70

Índice de quadros

Quadro 1 - Composição da crosta continental superior com destaque para as TR (<i>Adapt. Rudnick & Gao, 2003</i>).....	5
Quadro 2 - Alguns dos usos e aplicações de TR por indústria (<i>Adapt. Castor & Hedrick, 2006</i>)	6
Quadro 3 - Minerais que contêm TR e que são exploráveis ,de uma forma economicamente viável, em jazigos ou que são potenciais a o serem (<i>Adapt. Castor & Hedrick, 2006</i>)	13
Quadro 4 - Valores em percentagem dos componentes maiores expressos em óxidos característicos de rochas graníticas (<i>Adapt. Raguin, 1958</i>)	18
Quadro 5 - Cronologia das diferentes fases de deformação varisca nas Zonas Centro Ibérica e Galiza Trás-os-Montes (<i>Adapt. Noronha et al., 1981</i>).....	23
Quadro 6 - Síntese dos granitos existentes na folha 1 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000 (<i>Adapt. Pereira, 1992</i>).....	29
Quadro 7 - Síntese dos granitos existentes na folha 2 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000 (<i>Adapt. Noronha et al., 2006</i>).....	30
Quadro 8 - Frações obtidas após a separação utilizando uma jiga Denver com o respetivo peso expresso em gramas	48
Quadro 9 - Frações obtidas após separação com a mesa Wilfley e respetivos pesos (g)	50
Quadro 10 - Frações obtidas após a separação eletromagnética e respetivos pesos expressos em gramas.....	51
Quadro 11 - Frações obtidas após separação granulométrica e respetivos pesos (g) ..	54
Quadro 12 - Frações obtidas após separação densimétrica e respetivos pesos expressos em gramas.....	56
Quadro 13 - Valores das TR em ppm, obtidos nas análises litogeoquímicas, para o saibro granítico da Senhora dos Perdidos e para o granito de Rande	62
Quadro 14 - Designação dos grãos separados à lupa binocular e respetivas características (cor e forma)	64
Quadro 15 - Resultados semi-quantitativos obtidos por MEV com respetivas designações dos grãos separados à lupa binocular, espectros e identificação	66

Lista de abreviaturas

Adapt. – Adaptado

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

CSR – Concentrado sobre rede

CXG – Complexo Xisto-Grauváquico

DGAOT – Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território

DIA – Diamagnéticos

DRX – Difração de raios-X

EUA – Estados Unidos da América

FCUP – Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Ln – Lantanídeos

LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Ma – Milhões de anos

MEV – Microscópio eletrónico de varrimento

p. ex. – por exemplo

PARA – Paramagnéticos

REE – Rare Earth Elements

SHRIMP - *Sensitive High Resolution Ion MicroProbe*

Sra. - Senhora

STR – Somatório de terras raras

TR – Terras raras

TRL – Terras raras leves

TRP – Terras raras pesadas

UE – União Europeia

ZAL – Zona Astúrico-Leonesa

ZC – Zona Cantábrica

ZCI – Zona Centro Ibérica

ZGTM – Zona Galiza Trás-os-Montes

ZOM – Zona de Ossa Morena

ZSP – Zona Sul Portuguesa

1.Introdução

O presente trabalho constitui a dissertação de mestrado intitulada “Estudo de saibros de granitóides biotíticos para avaliação dos teores em terras raras”. Parte da componente prática foi realizada no Campus de São Mamede Infesta do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), e a maioria na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP) entre o Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território (DGAOT) e o Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

As terras raras (TR) são elementos essenciais para as tecnologias civis e militares e para a economia mundial do século XXI, incluindo o desenvolvimento de tecnologias ecológicas e sistemas de defesa avançados. São também usadas em produtos tão banais do nosso dia-a-dia, como os telemóveis, os computadores e as televisões de tela plana pelo que foram considerados como matérias primas críticas para a Comunidade Europeia (COM, 2014). Estes elementos são encontrados em minerais que podem estar associados a granitos.

Um estudo recente (Foley *et al.*, 2015) indica que os saibros graníticos podem encontrar-se enriquecidos em elementos de terras raras, havendo mobilidade destes elementos aquando da meteorização.

Como o norte e centro de Portugal têm uma grande abundância e diversidade tipológica de granitóides, surgiu a ideia de fazer este estudo para avaliar os teores em TR dos granitos e dos saibros resultantes da sua alteração.

1.1.Objetivos

Existe uma grande procura de terras raras devido à sua grande importância económica, sendo estas essenciais em muitas das tecnologias utilizadas hoje em dia. Sabendo-se que alguns granitóides podem ser portadores destes elementos, e sendo o norte e centro de Portugal ricos neste tipo de rochas, optou-se por realizar este estudo, avaliando um maciço granítico da Província do Minho, dando-se particular atenção aos saibros, pois podem concentrar minerais pesados. É dado especial destaque à monazite, um mineral acessório, presente em algumas rochas graníticas, resistente à meteorização e fonte destes elementos.

Assim, o objetivo principal deste trabalho é a avaliação dos teores em TR em saibros graníticos e verificar se estes são mais elevados que na rocha mãe, para avaliar se há mobilidade destes elementos e enriquecimento dos mesmos nas rochas meteorizadas.

1.2. Metodologia

A fim de atingir os objetivos anteriormente definidos, estabeleceu-se uma metodologia de trabalho que é indicada de seguida.

Primeiro fez-se uma pesquisa bibliográfica para escolha de um granito no norte de Portugal, mais precisamente na Província do Minho, com teores em terras raras elevados.

Depois de definido o maciço, procedeu-se à amostragem de saibro granítico, o qual foi dividido em amostras A e B, sendo a primeira para utilização no Campus de São Mamede de Infesta do Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) e a segunda na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP).

A amostra B foi quartilhada obtendo-se B_1 e B_2 . O material B_1 foi moído e foram realizadas análises químicas de elementos maiores, menores e vestigiais ou traço.

Tendo em vista a obtenção de um concentrado de minerais mais densos, a amostra A foi sujeita a uma separação hidrogravítica, usando-se para isto uma jiga Denver e uma mesa Wilfley. De seguida realizou-se uma separação eletromagnética, onde se obtiveram minerais paramagnéticos e diamagnéticos. Observaram-se estes minerais à lupa e escolheram-se manualmente. Os paramagnéticos a 0.8A foram identificados através de microscopia eletrónica de varrimento. Separaram-se densimetricamente os diamagnéticos com iodeto de metileno e identificaram-se por difração de raios-X.

O concentrado de minerais mais densos da amostra B_2 foi conseguido utilizando métodos considerados tradicionais: separações granulométrica, e densimétrica com bromofórmio e iodeto de metileno. Os grãos obtidos foram escolhidos à lupa por *hand picking* e identificados através de microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia Raman.

2.Elementos de terras raras

2.1.Introdução

Os elementos de terras raras, também designados apenas por terras raras (TR) ou lantanídeos, são um conjunto de quinze elementos com propriedades químicas e físicas semelhantes, pertencentes ao terceiro grupo da tabela periódica. Os seus números atómicos vão do 57 ao 71, inclusive. Por ordem, os elementos são: lantânio, La; cério, Ce; praseodímio, Pr; neodímio, Nd; promécio, Pm; samário, Sm; európio, Eu; gadolínio, Gd; térbio, Tb; disprósio, Dy; hólmio, Ho; érbio, Er; túlio, Tm; itérbio, Yb; lutécio, Lu (Miall, 1961; Hampel & Hawley, 1973; Rankama & Sahama, 1954; U. S. Department of Defense, 2015). Depara-se, também várias vezes, com o termo metais de terras raras, sendo por vezes incluídos neste grupo outros elementos como o ítrio, Y, e o escândio, Sc, devido à semelhança química e à sua associação íntima com os lantanídeos na natureza. O tório, Th, e o urânio, U, do grupo dos actinídeos, estão também frequentemente associados aos lantanídeos nos minerais (Rankama & Sahama, 1954; Elsner, 2010).

As com número atómico inferior ao do európio (La-Sm) são, geralmente chamados de terras raras leves (TRL), enquanto os de número superior (Eu-Lu) são terras raras pesadas (TRP) (U. S. Department of Defense, 2015).

As TR são assim denominadas, pois muitas delas foram originalmente isoladas nos séculos XVIII e XIX como óxidos de minerais raros. Por causa da sua reatividade, as TR eram difíceis de refinar para metais puros. Além disso, os processos de separação eficiente não foram desenvolvidos até ao século XX devido à similaridade química destes elementos. Todas as TR foram finalmente identificadas no século XX. O promécio, o mais raro, não foi identificado até 1945, e o metal puro de lutécio não foi refinado até 1953 (Emsley, 2001 in Castor & Hedrick, 2006). O comércio da maioria das TR só surgiu nos últimos 50 anos.

Estes elementos ocorrem invariavelmente em conjunto na natureza, pois todos são trivalentes, com excepção dos Ce^{+4} e Eu^{+2} em determinados ambientes, e têm raios iónicos idênticos. Um aumento do número atómico no grupo dos lantanídeos não é acompanhado por uma mudança de valência, e estes elementos encontram-se normalmente na mesma célula em grande parte das versões da tabela periódica. Os estados de oxidação e raios semelhantes das TR permitem uma substituição liberal destes elementos por outros em várias redes cristalinas. Esta substituição é responsável pela sua ampla dispersão na crosta terrestre e as ocorrências características de várias TR dentro de um único mineral. As diferenças químicas e físicas existentes no grupo

das terras raras são causadas, basicamente, por pequenas diferenças de raio iónico (Castor & Hedrick, 2006).

Conforme o raio iónico diminui, o número atómico aumenta (contração dos lantanídeos) e faz com que as TR sejam incorporadas nos sólidos e não nos líquidos coexistentes, provocando alguma fracionamento (as TR são elementos incompatíveis) (Winter, 2001).

As terras raras são projetadas em diagramas, no eixo das abcissas, de acordo com o aumento do número atómico. Assim, o grau de compatibilidade acresce da esquerda para a direita do gráfico. No total, são 15 elementos, mas nos diagramas são geralmente utilizados apenas 9 ou 10. Estes são normalizados, dividindo as concentrações de cada elemento e do mesmo num condrito (pode ser usado outro *standard*, mas este é o mais comum). Os condritos (meteoritos) são descendentes da nébula solar, logo, terão uma composição química aproximada à do manto primitivo (Winter, 2001; Castor & Hedrick, 2006).

Para indicar que os valores são normalizados deve utilizar-se o subscrito N (p. ex. La_N) e referir o condrito usado. Os espectros de terras raras são úteis na análise petrogenética de rochas ígneas (Winter, 2001).

O declive do diagrama pode ser facilmente obtido através da razão da concentração de uma TRL com uma TRP. Obviamente, este valor aumenta com o declive $(La/Lu)_N$. As razões La/Sm ou La/Eu , e Tb/Yb permitem a determinação do enriquecimento em TRL e TRP, respetivamente (Winter, 2001).

Se a fonte contiver plagioclase haverá uma variação pronunciada no espectro de TR no Eu, que reflete a substituição do Ca por este elemento. Esta é referida como anomalia de európio, a qual pode ser negativa se houver fracionamento da plagioclase (esta é removida) ou positiva se houver acumulação da mesma. A extensão da anomalia é expressa como Eu/Eu^* , onde Eu^* é o valor hipotético do Eu se o Eu^{2+} não fosse capturado pela plagioclase (valor médio interpolado entre Sm e Gd) (Winter, 2001).

O aspeto geral dos espectros de TR e anomalias em elementos individuais pode ser usado para distinguir a fonte do magma ou a participação de minerais específicos na evolução do mesmo, não permitindo, contudo, distinguir o processo ou processos envolvidos. Nas rochas siliciosas torna-se mais complexo, sobretudo nos granitos, dada a presença de minerais acessórios, tais como, apatite, zircão, monazite e alantite, que têm elevados coeficientes de distribuição, e portanto concentrando estes elementos, o que irá obviamente influenciar os espectros de TR (Winter, 2001).

2.2. Abundância dos elementos de terras raras na crosta terrestre

Os elementos de terras raras são relativamente abundantes na crosta terrestre, sendo considerados raros, devido à dificuldade de encontrar concentrações exploráveis (USGS, 2014).

O cério, o elemento mais comum das TR, tem uma abrangência maior na crosta terrestre do que o cobre ou o chumbo. Muitos destes elementos são mais comuns do que o estanho e o molibdénio, e todos, com exceção do promécio, são mais abundantes do que o mercúrio (Castor & Hedrick, 2006; Rudnick & Gao, 2003) (Quadro 1).

O promécio, mais conhecido como um elemento artificial, ocorre em quantidades muito pequenas em materiais naturais, porque não tem isótopos estáveis ou de longa duração.

Os lantanídeos com números atômicos baixos são geralmente mais abundantes na crosta terrestre que aqueles com números atômicos mais elevados (Castor & Hedrick, 2006; Rudnick & Gao, 2003).

Quadro 1 - Composição da crosta continental superior com destaque para as TR (*Adapt.* Rudnick & Gao, 2003)

Elementos	Unidades	Abundância na crosta	Elementos	Unidades	Abundância na crosta
SiO ₂	%peso	66.6	Ag	ppb	53
TiO ₂	"	0.64	Cd	ppm	0.09
Al ₂ O ₃	"	15.4	In	"	0.056
FeO _T	"	5.04	Sn	"	2.1
MnO	"	0.10	Sb	"	0.4
MgO	"	2.48	I	"	1.4
CaO	"	3.59	Cs	"	4.9
Na ₂ O	"	3.27	Ba	"	628
K ₂ O	"	2.80	La	"	31
P ₂ O ₅	"	0.15	Ce	"	63
Li	ppm	24	Pr	"	7.1
Be	"	2.1	Nd	"	27
B	"	17	Sm	"	4.7
N	"	83	Eu	"	1.0
F	"	557	Gd	"	4.0
S	"	62	Tb	"	0.7
Cl	"	370	Dy	"	3.9
Sc	"	14.0	Ho	"	0.83
V	"	97	Er	"	2.3
Cr	"	92	Tm	"	0.30
Co	"	17.3	Yb	"	1.96
Ni	"	47	Lu	"	0.31

Cu	“	28	Hf	“	5.3
Zn	“	67	Ta	“	0.9
Ga	“	17.5	W	“	1.9
Ge	“	1.4	Re	ppb	0.198
As	“	4.8	Os	“	0.031
Se	“	0.09	Ir	“	0.022
Br	“	1.6	Pt	“	0.5
Rb	“	84	Au	“	1.5
Sr	“	320	Hg	ppm	0.05
Y	“	21	Tl	“	0.9
Zr	“	193	Pb	“	17
Nb	“	12	Bi	“	0.16
Mo	“	1.1	Th	“	10.5
Ru	ppb	0.34	U	“	2.7
Pd	“	0.52	-	-	-

2.3. Usos e mercados dos elementos de terras raras

Os elementos de terras raras têm uma vasta gama de usos e aplicações (o quadro 2 apresenta exemplos divididos pelas várias indústrias). São essenciais para as tecnologias civis e militares e para a economia mundial do século XXI, incluindo o desenvolvimento de tecnologias ecológicas e sistemas de defesa avançados (Clapper, 2013). São usados em produtos tão banais do nosso dia-a-dia, como os telemóveis, os computadores e as televisões de tela plana (DOE, 2012).

Compreendendo uma das mais amplas gamas de produtos para consumo do que qualquer outro dos grupos de elementos, acredita-se que o seu uso é um indicador económico. As aplicações tradicionais de TR em pedras de isqueiro, iluminação com arcos de carbono e aditivos de ferro e aço descenderam de 75% do mercado global de TR na década de 50 para cerca de 20% desde 2000 (Castor & Hedrick, 2006).

Quadro 2 - Alguns dos usos e aplicações de TR por indústria (*Adapt.* Castor & Hedrick, 2006)

Indústria	Usos e aplicações
Automóvel	Catalisadores para controlo de poluição; conversor catalítico para substratos catalisadores; baterias recarregáveis; células de combustível; plásticos coloridos
Cerâmica	Sensores de oxigénio; refratários; pigmentos
Química	Catalisadores de fracionamento na refinaria de óleo; produtos farmacêuticos; tratamento de água; catalisadores, controlo de humidade; deteção
Defesa	Lasers; controlo e orientação de mísseis; radar; comunicação, blindagem
Eletrónica	Cátodos; elétrodos; semicondutores; tubos de ondas progressivas, circuladores de frequência de rádio
Vidro	Compostos para polimento; descoloração; coloração; estabilização da radiação

Iluminação	Lâmpadas fluorescentes tricromáticas; lâmpadas de mercúrio; lâmpadas de arco com carbono;
Magnética	Altifalantes e auscultadores; sistemas de travagem anti-bloqueio; motores elétricos; bombas; ignição
Magnetostrictive	Sistemas de sonar; posicionamento de precisão; colunas de som; ultrassónicos para matar bactérias
Medicina	Agentes de contraste; ressonância magnética; emissores e traçadores radioisotópicos
Metalúrgica	Agentes de ligas de alumínio, magnésio, ferro, níquel e aço; pedras de isqueiro
Fósforo	Iluminação fluorescente; sensores de temperatura; raios-X intensificando ecrãs
Outros	Têxteis; refrigeração magnética; armazenamento de combustível de hidrogénio; lubrificação; fotografia; usos nucleares

O uso de TR no polimento de vidro e cerâmica, faz com que este seja o maior mercado para estes elementos (fig. 1). Quantidades substanciais de concentrados de cério e de óxido de cério são usadas no polimento do vidro. A indústria catalisadora automóvel também consome uma quantidade significativa de TR, usando carbonato de cério e óxido de cério no substrato catalisador e como um componente do sistema catalisador conversor oxidante. O uso de elementos ricos em lantânio na refinaria do petróleo também faz com que este seja um mercado muito importante. Fósforo (material luminescente), eletrónica e cristais de laser fornecem mercados menores, embora muitos tenham um elevado valor económico (Castor & Hedrick, 2006).

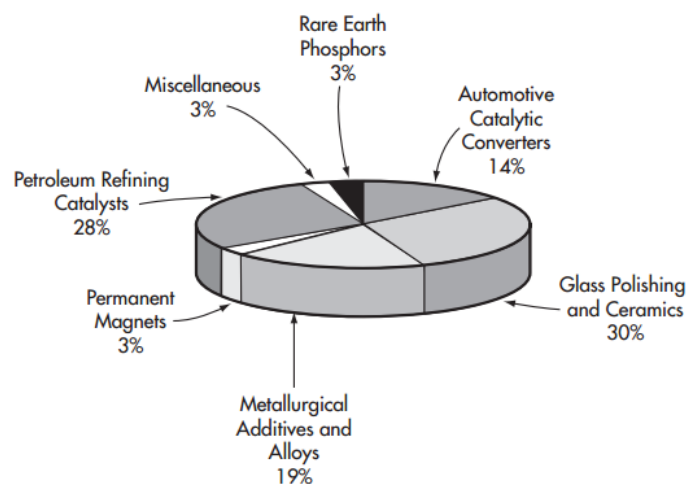


Figura 1 - Mercados de terras raras (percentagens baseadas no peso utilizado) (Castor & Hedrick, 2006)

Embora o fósforo represente apenas 3% da produção de TR (em peso), este mercado é provavelmente o mais importante em termos de valor em dólares. Começando nos anos 60, os fabricantes de televisões a cores estimularam a demanda por fósforos com terras raras de alto valor com base no ítrio e no európio; mais tarde, os compostos de gadolínio e térbio foram adicionados. Mais recentemente, o seu uso

em fósforos tricromáticos em iluminação fluorescente resultou num aumento de produção (Castor & Hedrick, 2006).

A introdução de ímans ou magnetes permanentes de samário-cobalto de alta resistência para utilização especialmente em pequenos motores elétricos e auscultadores criaram uma nova dinâmica no mercado de elementos de terras raras. Apesar dos ímans permanentes de neodímio-ferro-boro terem uma força elevada e um custo baixo, são agora substituídos pelos ímans de samário-cobalto na maioria das aplicações, os quais são ainda utilizados em aplicações que requerem temperaturas elevadas (Castor & Hedrick, 2006).

As novas utilizações propostas aumentaram o conhecimento dos potenciais lucros em matérias primas de TR. Substâncias supercondutoras contendo lantânio e ítrio têm sido o centro das atenções desde 1986. No entanto, os mercados destas substâncias aguardam novos avanços tecnológicos. Têm sido concebidos novos métodos para o uso de TR na refrigeração à base de hidrogénio e armazenamento de energia. A expansão do mercado de ítrio forneceu um incentivo para o aumento da produção a partir de jazigos de TR (Castor & Hedrick, 2006).

2.4.As TR como matérias primas críticas

Os Estados Unidos da América (EUA), assim como a União Europeia (UE), consideram as TR como matérias-primas críticas. Isto significa que têm uma grande importância do ponto de vista económico e um elevado risco de escassez (DOE, 2012; Clapper, 2013; COM, 2014) (fig. 2).

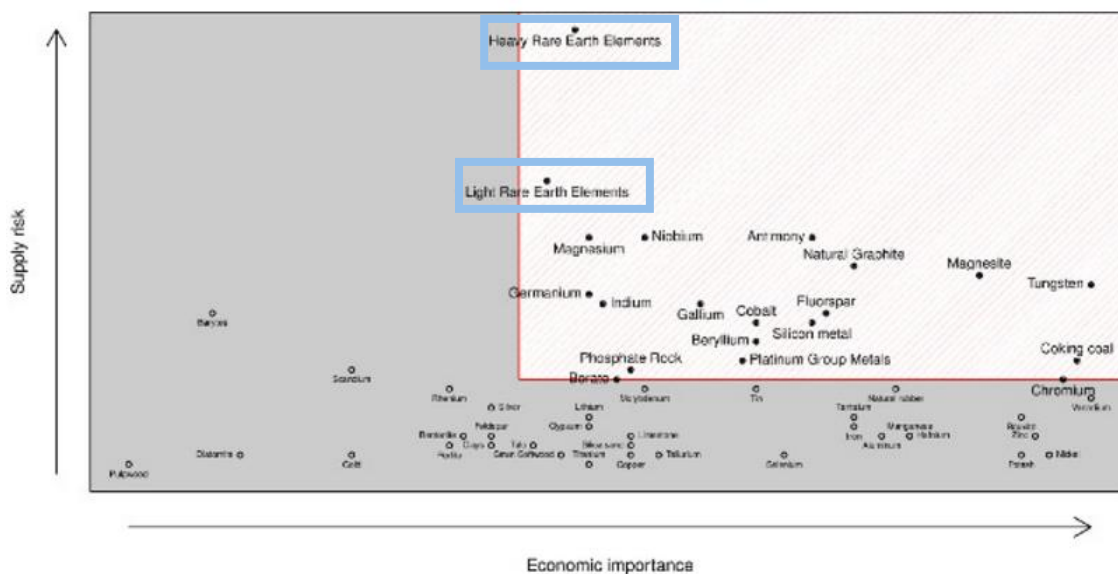


Figura 2 - Materiais críticos para a União Europeia com destaque para as TR (https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_pt)

De um modo geral, a globalização resulta em custos mais baixos, cadeias de abastecimento mais eficientes, e acesso a mais recursos. Contudo, cria também uma dependência em fontes de minerais estrangeiras, bem como de outros produtos (U. S. Department of Defense, 2015).

O aumento da população implica também a necessidade de mais matérias-primas, e consequentemente de TR. Para evitar a enorme dependência destes elementos, os países têm tentado desenvolver novas fontes de abastecimento. Contudo a curto prazo, será difícil destruir o monopólio da China, pois os custos de capital são muito elevados, há necessidade de conhecimentos técnicos especializados e requisitos regulamentares, entre outros. Para além disso, a sua exploração implica também grandes impactos ambientais (DOE, 2012; Clapper, 2013).

A Comissão Europeia mediu a dificuldade de substituição das TR através do chamado índice de substituíbilidade, o qual varia no intervalo de 0 a 1, correspondendo este último ao menos substituível. As TRP obtiveram 0.77 e as TRL 0.67 (COM, 2014). Existem substitutos disponíveis para muitas aplicações, mas regra geral, são menos eficazes (USGS, 2014).

Assim, apesar da morosidade do processo, os países devem tentar libertar-se da dependência da China, e desta forma, desenvolver e aumentar a dinâmica do mercado em função dos elementos de terras raras. Todas as novas possibilidades de exploração dos mesmos, devem sujeitar-se a um estudo a fim de se encontrar a sua viabilidade económica.

2.5.A procura de terras raras e a sua economia

A demanda por minerais é moldada pela evolução da população, crescimento económico, as escolhas do consumidor e políticas governamentais.

Metais maiores e de base (incluindo níquel, alumínio e aço) compõem a maior parte do mercado global de minerais em termos de volume e valor. Nas últimas décadas, no entanto, a procura de muitos minerais menores ou especiais tem crescido mais rapidamente do que para os minerais maiores ou de base. Isto deve-se, em parte, ao aumento do consumo de produtos, tais como, televisões de tela plana, telemóveis e computadores. É também parcialmente devido à crescente procura por tecnologias de energia limpa, incluindo veículos elétricos, células fotovoltaicas, turbinas eólicas e iluminação energeticamente eficiente. A procura mundial por estes produtos provavelmente vai continuar a cecer (DOE, 2012).

Na generalidade, o crescimento populacional exige mais materiais para atender às necessidades básicas de habitação e transporte. A população mundial aumentou

mais de 50% entre 1980 e 2010, com uma média de 2% de crescimento anual de 1980 a 1992 e 1% de crescimento anual de 1993 a 2010 (Nações Unidas, 2010 in DOE, 2012). A classe média mundial impulsiona a demanda global e está projetada para triplicar até 2030 (World Economic Forum, 2009 in DOE, 2012).

A economia dos elementos de terras raras é tão complexa como a sua química. Para se conseguir determinar um preço para cada elemento, e tendo em conta que normalmente estes ocorrem em conjunto num mesmo mineral, deve-se atribuir um fator com base na sua abundância natural no minério e desenvolver equações de marketing. A complexidade destas equações é reforçada pelas variações dos custos da separação e purificação entre os elementos. Para além disso, os mercados para as TR podem mudar rapidamente devido às mudanças tecnológicas e vários outros fatores (Castor & Hedrick, 2006).

O mercado de TR é, geralmente, menos transparente do que os mercados de metais maiores, devido ao pequeno número de participantes e ao tipo predominante de transações de compra. Os óxidos de TR não são negociados nas principais bolsas, e portanto, não têm lugar formal ou mercados futuros. A maioria dos óxidos de TR são vendidos por meio de contratos bilaterais de longo prazo com base em preços negociados entre as partes, o que limita a divulgação de preços no mercado. Esta opacidade pode levar à volatilidade dos preços, porque os participantes do mercado não são capazes de valorizar as transações nos mesmos dados de preços. Para muitos clientes, esta volatilidade pode ser ainda mais desafiadora do que preços altos (mas estáveis). O mercado é ainda mais obscurecido por alguns fatores políticos. Como produtor de mais de 95% dos óxidos de TR do mundo, a China tem a capacidade de influenciar significativamente a dinâmica do mercado. A imposição de quotas e direitos de exploração diminuíram a oferta e causaram aumentos nos preços de uma série de elementos de TR. No momento, há pouca clareza ou previsibilidade sobre a produção de TR e políticas de exportação da China, que envia sinais inequívocos de abastecimento ao mercado, e podem prejudicar futuras decisões de investimento por parte dos consumidores. Além disso, existem lacunas de dados importantes ou incertezas, no que diz respeito às reservas e recursos chineses, produção e consumo. Alguma desta informação é recolhida por ministérios da China, mas não é disseminada (DOE, 2012).

Uma distinção clara entre as TRP e as TRL é o facto das primeiras serem consistentemente mais caras devido à escassa oferta global (DOE, 2012). Em geral os preços subiram modestamente de 2003 a 2008, seguido por crescimentos acentuados de 2009 a 2011. Os aumentos de preços durante o período anterior deveram-se principalmente ao incremento da procura global. O preço tem uma grande subida entre

2009 e 2010, devido à queda das exportações chinesas, embora nas TRP o impacto seja menor que nas TRL (DOE, 2012) (figuras 3 e 4).

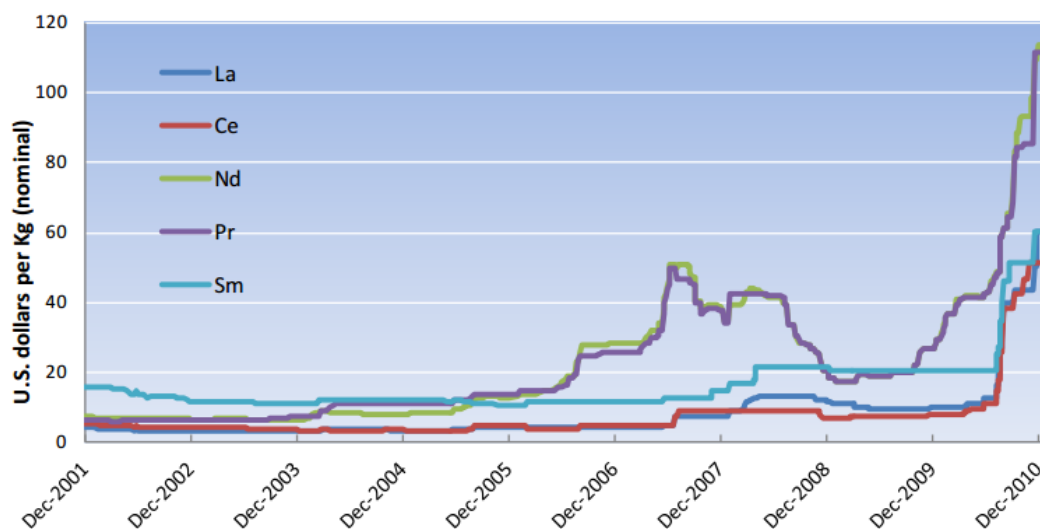


Figura 3 - Preços em dólares americanos das TRL desde Janeiro de 2001 a Dezembro de 2010 (Metal-Pages.com in DOE, 2012)

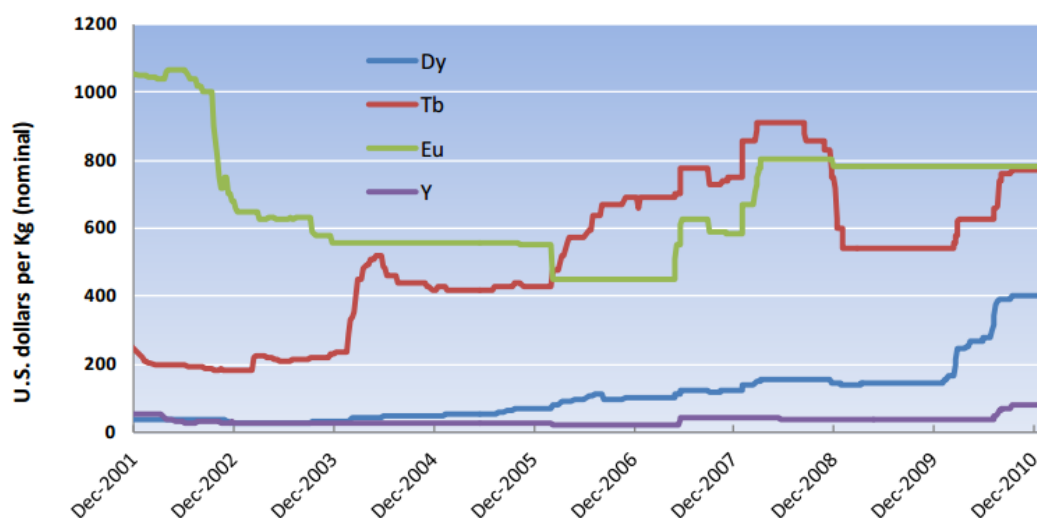


Figura 4 - Preços em dólares americanos das TRP desde Janeiro de 2001 a Dezembro de 2010 (Metal-Pages.com in DOE, 2012)

A produção global de óxidos de TR está altamente concentrada geograficamente, estando a maioria dos produtores localizados na China. Além disso, a consolidação da indústria em larga escala está atualmente em curso na China, o que irá aumentar ainda mais a concentração do mercado no país. Fora da China, várias empresas de TR começam a surgir em diferentes fases de desenvolvimento; no entanto, o número de empresas que atingiram a produção efetiva da extração e processamento é atualmente pequeno, pois envolve dificuldades técnicas, obstáculos regulamentares e

custos de capital associados (DOE, 2012; Clapper, 2013). Embora ainda não se saiba quantos destes concorrentes mais novos irá atingir uma produção significativa, a sua proliferação poderia ajudar à facilidade na concentração do mercado nos próximos anos (DOE, 2012).

2.6. Minerais portadores de terras raras

Os minerais pesados são definidos como minerais com uma densidade superior à do quartzo (2.65g/cm^3). Na prática, consideram-se minerais pesados os que sejam mais densos que os líquidos usados na separação densimétrica, realizada em laboratório, nomeadamente o bromofórmio ($2.84 - 2.89\text{g/cm}^3$) ou o tetrabromometano (2.94g/cm^3). Em contraste, os minerais que tiverem uma densidade menor são designados por minerais leves (Elsner, 2010).

A uma escala global os minerais pesados são recursos com uma importância económica crucial, e empregam dezenas de milhares de trabalhadores na produção e comércio internacional de milhões de toneladas por ano. A sua utilização no fabrico de produtos industriais e de construção é de enorme importância (Elsner, 2010).

Alguns destes minerais não são facilmente substituíveis e só estão disponíveis nalguns países. Assim, muitos deles são extremamente valiosos e raros (Elsner, 2010).

Os recursos de TR estão contidos principalmente em bastnasite e monazite. Os jazigos de bastnasite na China e nos Estados Unidos da América constituem a maior percentagem de recursos económicos de TR do mundo, e os de monazite a segunda maior (USGS, 2014; Elsner, 2010). A bastnasite é normalmente um mineral primário, enquanto que a monazite ocorre geralmente em jazigos de outros minérios, sendo recuperada como um subproduto (Humphries, 2012).

Para além da bastnasite e da monazite, existem vários outros minerais com TR, tais como, alanite, xenótimo, zircão, apatite, cheralite, eudialite, loparite e parisite (Elsner, 2010; USGS, 2014).

Todos os minerais de TR podem incorporar diferentes quantidades de urânio e tório nas suas estruturas cristalinas, sendo portanto radioactivos em vários graus (Elsner, 2010).

Embora as TR apareçam em quantidades significativas em vários minerais, quase toda a sua produção utiliza menos de dez. No quadro 3 são indicados os que têm rendido comercialmente ou que têm potencial para produção no futuro (Castor & Hedrick, 2006).

Quadro 3 - Minerais que contêm TR e que são exploráveis, de uma forma economicamente viável, em jazigos ou que são potenciais a o serem (*Adapt.* Castor & Hedrick, 2006)

Mineral	Fórmula*1	Óxido de TR (%peso)
Aeschynite	$(\text{Ln}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	36
Alanite (ortite)	$(\text{Ca}, \text{Ln})_2(\text{Al}, \text{Fe})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	30
Anatase	TiO_2	3
Ancylite	$\text{SrLn}(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	46
Apatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	19
Bastnasite	LnCO_3F	76
Brannerite	$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Ln})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$	6
Britholite	$(\text{Ln}, \text{Ca})_5(\text{SiO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	62
Cerianite	$(\text{Ce}, \text{Th})\text{O}_2$	81*2
Cheralite	$(\text{Ln}, \text{Ca}, \text{Th})(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$	5
Churchite	$\text{YPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44*3
Eudialite	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})\text{Si}_{25}\text{O}_{73}(\text{OH}, \text{Cl}, \text{H}_2\text{O})_5$	10
Euxenite	$(\text{Ln}, \text{Ca}, \text{U}, \text{Th})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6$	<40*2
Fergusonite	$\text{Ln}(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_4$	47
Florencite	$\text{LnAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	32*2
Gadolinite	$\text{LnFeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	52
Huanghoite	$\text{BaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	38
Hydroxylbastnasite	$\text{LnCO}_3(\text{OH}, \text{F})$	75
Kainosite	$\text{Ca}_2(\text{Y}, \text{Ln})_2\text{O}_{12}\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38
Loparite	$(\text{Ln}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$	36
Monazite	$(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$	71
Mosandrite	$(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ln})_{12}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Si}_7\text{O}_{31}\text{H}_6\text{F}_4$	<65*2
Parisite	$\text{CaLn}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	64
Samarskite	$(\text{Ln}, \text{U}, \text{Fe})_3(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_5\text{O}_{16}$	12
Synchisite	$\text{CaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$	51
Thalenite	$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})$	63*2
Xenótimo	YPO_4	61*2
Yttrotantalite	$(\text{Y}, \text{U}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$	<24*2

*1Ln é a abreviatura usada para lantanídeos.

*2Cálculo estequiométrico do conteúdo em óxidos de terras raras.

*3Quando mais de uma análise está disponível, é escolhida a que tem um maior teor em óxidos de TR relatado.

Os minerais que possuem na sua constituição estes elementos estão contidos essencialmente nos grupos dos carbonatos (p. ex., bastnasite), fosfatos (p. ex., apatite, monazite e xenótimo), óxidos (p. ex., cerianite, euxenite e loparite) e silicatos (p. ex., alanite, eudialite e gadolinite).

A extração de um recurso com TR que tenha potencial económico está fortemente dependente da mineralogia existente. No passado, os jazigos produtores foram limitados aos minerais que continham estes elementos e que eram relativamente fáceis de concentrar, por causa dos grãos serem mais grosseiros ou por outro fator

facilitador. Os minerais que são facilmente quebráveis, tal como o carbonato bastnasite, são mais desejáveis do que os que são difíceis de dissociar, tais como o silicato alanite. Os *placers* de monazite são uma importante fonte de TR, mas têm sido abandonados devido ao seu alto teor em tório. Recentemente, TR absorvidos em minerais de argila contidos em lateritos tornaram-se fontes importantes destes elementos na China (Castor & Hedrick, 2006).

2.7. Produção e exploração de elementos de terras raras

Os elementos de terras raras foram produzidos originalmente em quantidades menores em pequenos jazigos de pegmatitos graníticos, o ambiente geológico onde estes foram descobertos. Durante a segunda metade do século XIX e a primeira metade do século XX, as TR provinham principalmente de jazigos do tipo *placer*, em específico os do sudeste dos Estados Unidos da América. Com a exceção dos elementos mais abundantes dos lantanídeos (cério, lantânio e neodímio), os elementos individuais não estiveram comercialmente disponíveis até a década de 40. Entre 1965 e 1985, a maioria das TR do mundo provinham de *Mountain Pass*, na Califórnia. Areias com minerais pesados de *placers* eram também fontes de produtos com TR em muitas partes do mundo, e a Austrália era o maior produtor deste tipo de fontes até o início dos anos 90. Até recentemente, a Rússia era também um produtor importante de TR com fonte numa rocha dura. Durante a década de 80, a China emergiu como o produtor maioritário de materiais críticos com TR, ao passo que o mercado australiano e americano sofreram uma queda dramática. Desde 1998, mais de 80% dos elementos são produzidos na China, e a maioria desta produção provém do *jazigo de Bayan Obo*, em *Inner Mongolia* (Castor & Hedrick, 2006) (figura 5).

Em 2010, 2011 e 2012, os principais produtores de TRP foram a China com 99% e a Austrália com 1%. Já para as TRL a China corresponde a 87%, EUA 7% e Austrália 3% (COM, 2014).

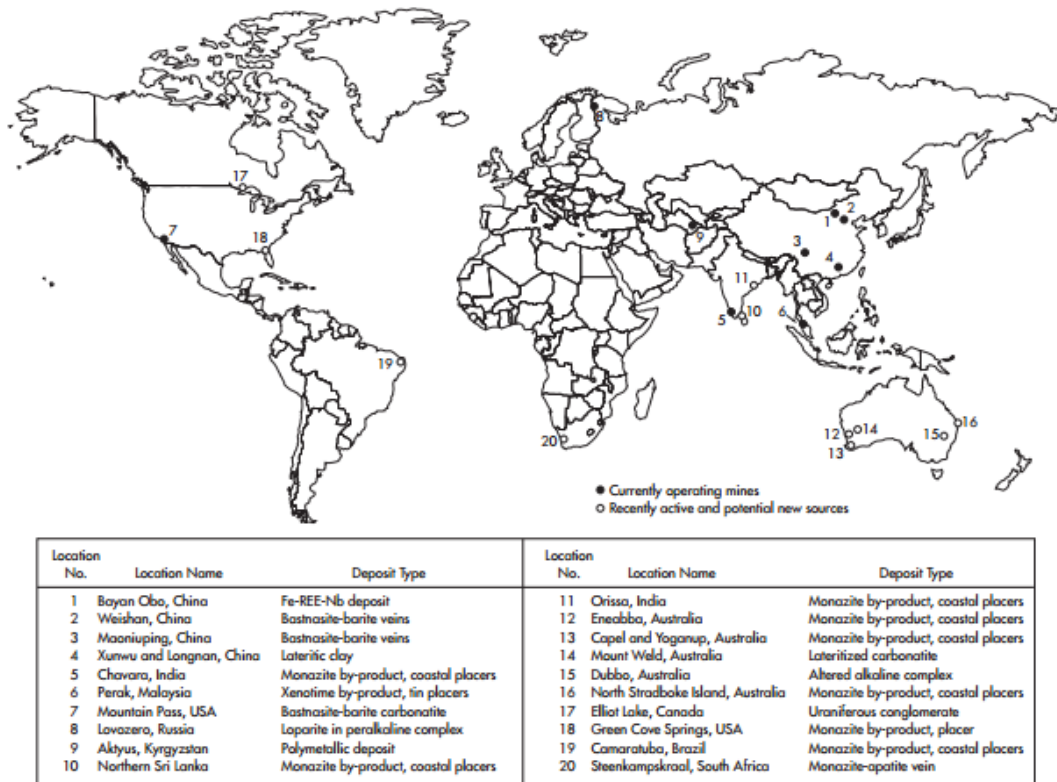


Figura 5 - Localização das minas de TR no mundo e tipo de jazigo correspondente (Castor & Hedrick, 2006)

A exploração dos elementos de terras raras exige trabalhadores qualificados e conhecimentos técnicos específicos. Conforme se avança na cadeia de abastecimento, desde a extração ao processamento, as operações requerem geólogos, engenheiros, químicos, metalúrgicos, entre outros, muitas das vezes com graus avançados e experiência substancial. Com o aumento da procura de TR e produtos que as contenham, há a necessidade de técnicos especializados para aumentar a produção (DOE, 2012).

Há também inúmeros requisitos regulamentares que devem de ser cumpridos. Os custos de desenvolvimento são elevados, e normalmente o financiamento é afetado por estas exigências (DOE, 2012).

Todo o processo de exploração dos minerais implica diversas etapas, o que exige um longo período de tempo e faz com que o produto demore a entrar no mercado (DOE, 2012).

2.8. Origem dos jazigos de terras raras

A concentração e distribuição dos elementos de terras raras em jazigos naturais está dependente de vários processos petrogenéticos, incluindo o enriquecimento e complexidade do último estado magmático ou de fluídos hidrotermais, fracionamento

em fases minerais, oxidação e redução, e redistribuição durante a meteorização. O enriquecimento de elementos de terras raras leves nas rochas ígneas é geralmente atribuído ao fracionamento de elementos de terras raras pesadas dentro dos minerais, tais como a granada e a piroxena, durante a fusão parcial dos materiais da fonte ou durante a cristalização fracionada. Em adição, os teores anormalmente baixos de európio/condrito, uma característica comum em rochas ígneas de derivação crustal altamente evoluída, são considerados como sendo resultado do fracionamento de Eu na plagioclase. Os valores de Eu/Eu^* (divisão do európio medido pelo európio calculado a partir da interpolação entre samário e gadolínio; Henderson, 1984 in Castor & Hedrick, 2006) encontram-se geralmente próximos da unidade em rochas derivadas do manto, como carbonatitos, mas baixos em rochas graníticas, que se pensam terem sido derivadas por fusão parcial de materiais crustais (Castor & Hedrick, 2006).

A maioria das concentrações naturais significativas de TR na natureza estão em rochas ígneas alcalinas ou carbonatitos, ou associadas a estes tipos de rochas. Para os jazigos como os de *Mountain Pass*, *Mount Weld*, *Araxá*, *Pea Ridge* e *Lovorezo*, esta associação é clara. Mas em *Bayan Obo* esta não é tão notória, havendo autores que acreditam que estes jazigos se originaram como carbonatitos. Outros afirmam que são hidrotermais, mas que a fonte dos fluídos foi carbonatítica ou ígnea alcalina. Existem ainda defensores de mobilização de TR na crosta inferior e deposição por atividade hidrotermal durante um período prolongado de subducção. A acrescentar a tudo isto, os jazigos de ferro de *Bayan Obo* foram comparados a jazigos de ferro bandado (em inglês, *BIF, banded iron formation*) (Bai & Yuan, 1985; Le Bas *et al.*, 1997; Spiro & Yang, 1997; Chao *et al.*, 1997; Qiu *et al.*, 1983 in Castor & Hedrick, 2006).

As composições químicas e associações minerais da maioria dos jazigos de TR do tipo filoniano sugerem uma relação genética com complexos carbonatíticos. Tal relação tem sido proposta para *Karonge*, no Burundi (Van Wambeke, 1977 in Castor & Hedrick, 2006). O filão de monazite-apatite no *Crescent Peak*, Nevada, no entanto, tem uma distribuição de TR que inclui uma proeminente anomalia negativa de európio que sugere uma origem diferente do jazigo de *Mountain Pass* a apenas 30km de distância (Castor & Hedrick, 2006).

Apesar dos minerais de terras raras serem considerados como relativamente pouco afetados pela meteorização, alguns jazigos lateríticos de TR evidenciam sinais de mobilização e reposicionamento destes elementos (Castor & Hedrick, 2006). Foley *et al.* (2015) estudaram rochas graníticas do sudeste dos EUA (*Stewartsville* e *Liberty Hill*) que têm estado sujeitas a uma longa meteorização química comparativamente com o sul da China, e que indicam que as TR são móveis nos vários perfis de rocha alterada e que localmente podem alcançar valores comparáveis aos dos jazigos explorados

atualmente no sul da China. A mineralogia acessória primária, o conteúdo modal e a redistribuição de elementos como resultado da meteorização são identificados como fatores distintivos no enriquecimento de TR relacionado com a mobilidade destes em perfis de saibros graníticos (Foley *et al.*, 2015). Anteriormente, já Nesbitt (1979) tinha estudado a mobilidade e fracionamento de TR num granodiorito de Torrongo, demonstrando que quando alterado incipiente e moderadamente havia um enriquecimento em TRP em relação à rocha mãe, o que não acontecia quando estava extremamente meteorizado, pois neste caso havia um empobrecimento nestes elementos.

3. Rochas graníticas do norte de Portugal

3.1. Introdução

Os granitos são rochas ígneas plutónicas de cor clara, que têm na sua constituição como minerais essenciais, o quartzo, os feldspatos alcalinos e as plagioclases. Possuem também minerais designados como acessórios, tais como as anfíbolas, o zircão, a apatite, a esfena, o rútilo, a andaluzite, a monazite, a alanite, a magnetite, a ilmenite, entre outros. As micas são minerais característicos.

Em termos de estrutura, as rochas graníticas podem ser anisotrópicas, ou seja, os minerais apresentam uma orientação preferencial; ou podem ser isotrópicas, nas quais esta não se verifica.

Um contributo importante para o conhecimento dos fenómenos físico-químicos envolvidos nos processos crustais é o estudo do quimismo das rochas graníticas. As fases minerais dominantes nestas rochas são compostas pelos seguintes componentes: SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , Fe_2O_3 , MgO , P_2O_5 , TiO_2 , MnO e H_2O^+ .

Em 1958, Raguin analisou centenas de rochas graníticas, tendo determinado valores que considerou como característicos de um granito (quadro 4).

Quadro 4 - Valores em percentagem dos componentes maiores expressos em óxidos característicos de rochas graníticas (*Adapt. Raguin, 1958*)

Componente Maior	Percentagem (%)
SiO_2	69 a 73%
Na_2O	3.2 a 4.5%
CaO	0.5 a 2.2%
Fe_2O_3	1.5 a 2.6%
Al_2O_3	12 a 15%
K_2O	4.0 a 4.5%
FeO	1.3 a 1.8%
MgO	0.2 a 1.0%

Existem numerosas classificações que tentam compilar este tipo de rochas de acordo com determinadas características, normalmente das visíveis em campo, como a mineralogia. Mas existem também classificações baseadas noutros critérios como o quimismo e o posicionamento geotectónico dos maciços. De seguida são apresentadas algumas destas classificações.

Streckeisen (1976, 1979) classificou as rochas graníticas, tendo como base a análise modal. Num diagrama triangular são projetados os valores modais de quartzo (Q), feldspatos alcalinos (A) e plagioclase (P), sendo necessário que estes sejam

recalculados para 100%. Esta classificação é aplicada a todas as rochas plutónicas, apresentando as graníticas valores de Q entre 20% e 60% e de P inferiores a 90%.

Pitcher (1987) definiu uma classificação geotectónica para os granitos: orogénicos e anarogénicos. Os granitos orogénicos estão localizados em cadeias dobradas e com idades vizinhas destas, enquanto que os anarogénicos estão situados num soco cuja idade e natureza são completamente independentes das cadeias.

3.2. Trabalhos prévios

Existem uma grande quantidade de estudos feitos no norte de Portugal, tanto sobre os terrenos variscos, como mais concretamente, sobre os granitóides aí existentes. Deste modo, de seguida vão ser apenas referidos alguns destes trabalhos.

Lotze (1945) dividiu o Maciço Hespérico em várias zonas geotectónicas, que foram posteriormente modificadas por Julivert *et al.* (1974).

Soen (1970) relacionou as fases de deformação da orogenia Varisca com a implantação dos granitos do norte de Portugal, bem como dos sistemas de falhas.

Matte & Ribeiro (1975) apresentam uma explicação do desenvolvimento de toda a estrutura do Maciço Hespérico e da colisão continental que leva à ocorrência das fases da orogenia Varisca.

Arthaud & Matte (1975) indicam os principais desligamentos tardi-variscos, e o sentido de movimento das estruturas.

Noronha *et al.* (1981) fazem uma tentativa de correlação das fases de deformação variscas dos vários autores para as zonas definidas para o Maciço Hespérico.

Pitcher (1987) classificou os granitos variscos como *Hercynotype*, tendo em conta o contexto geotectónico da formação e consolidação das rochas graníticas. Definiu também uma classificação geotectónica dividindo os granitos em orogénicos e anarogénicos.

Ferreira *et al.* (1987) classificaram os granitos da Zona Centro Ibérica e da Zona Galiza Trás-os-Montes, tendo como referência a terceira fase de deformação varisca e a composição mineralógica, nomeadamente em relação ao tipo de micas e de feldspato. Dias (2001), Noronha *et al.* (2006) e Dias *et al.* (2010) apresentam uma modificação desta classificação, tendo também em conta a idade absoluta dos granitos.

Pereira (1992) apresenta a notícia explicativa da folha 1 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000, onde são caracterizados alguns dos granitóides do norte de Portugal.

Dias *et al.* (1997, 1998) realizam um estudo geocronológico U-Pb em zircões e monazites de granitóides da Zona Centro Ibérica instalados em várias etapas de deformação hercínica, onde se incluem os granitóides da zona de Guimarães. Isto permitiu a datação da fase de deformação referida e do início da fase frágil no norte de Portugal.

Noronha *et al.* (2006) elaboram a caracterização petrológica e geoquímica dos granitóides da folha 2 da Carta Geológica de Portugal à escala 1/200.000, onde demonstra que os granitos biotíticos têm uma maior concentração de elementos de terras raras, em especial, os sinorogénicos.

Dias *et al.* (2010) apresentam uma síntese dos dados geocronológicos e petrogenéticos disponíveis, e inferem sobre os processos de acreção e reciclagem crustal na Zona Centro Ibérica.

3.3. Enquadramento geológico

A Europa Hercínica apresenta características tectónicas relacionadas com a colisão de dois continentes, Laurussia e Gondwana. É descrita como um empilhamento, ocorrido entre os 390 e os 300 Ma, de *nappes* crustais carreados em larga escala.

O Maciço Hespérico ou Ibérico é parte integrante da Cadeia Varisca ou Hercínica que se prolonga por mais de 3000 km, desde a Alemanha até à Península Ibérica. A sua formação tem sido explicada por um modelo de subducção-colisão-obducção (Ribeiro *et al.*, 1983; Lagarde *et al.*, 1992; Rey *et al.*, 1997; Ribeiro, 2006).

Lotze (1945) dividiu o Maciço em várias zonas, que foram posteriormente modificadas por Julivert *et al.* (1974). Estas zonas são paralelas às estruturas hercínicas, e têm em conta aspetos paleogeográficos, litológicos, estruturais, magmáticos e metamórficos. Julivert *et al.* (1974) definiram seis zonas geotectónicas: Zona Cantábrica (ZC), Zona Astúrico-Leonesa (ZAL), Zona Galiza Trás-os-Montes (ZGTM), Zona Centro Ibérica (ZCI), Zona de Ossa Morena (ZOM) e Zona Sul Portuguesa (ZSP) (figura 6). As duas primeiras não são abrangidas pelo território português.

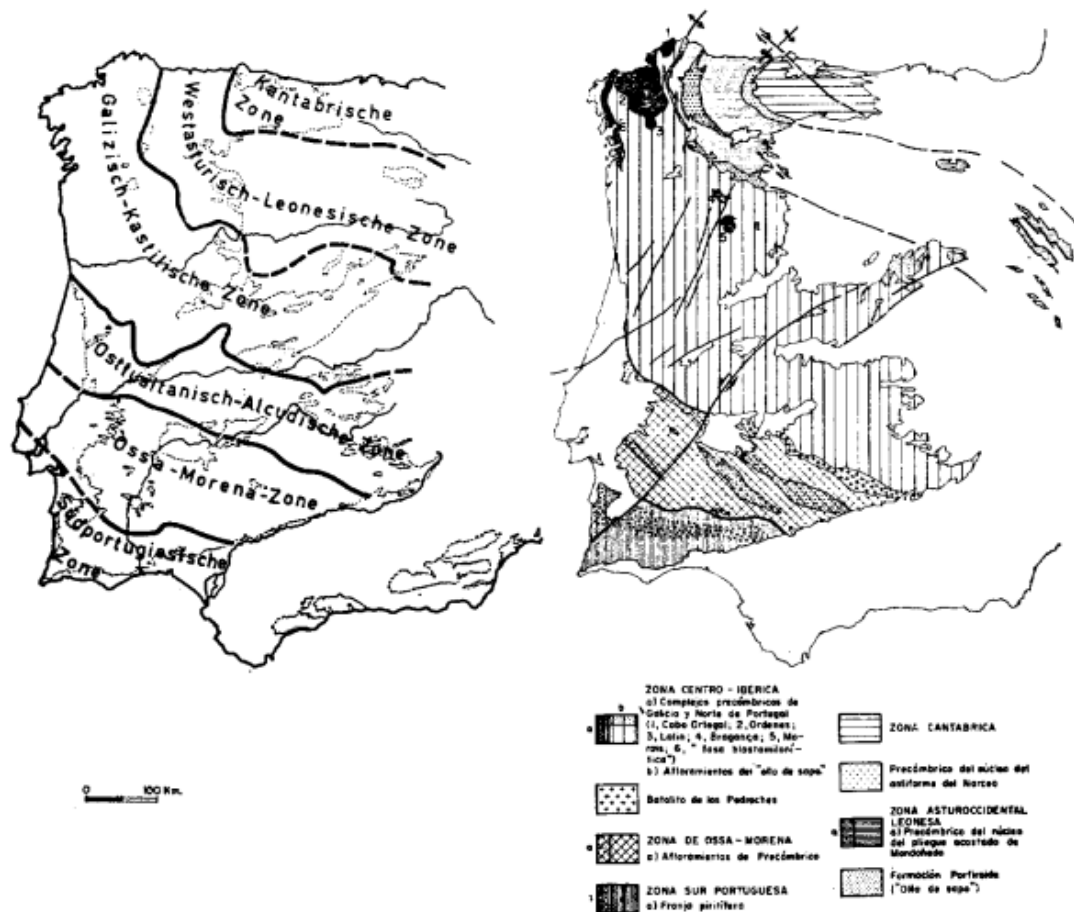


Figura 6 - Comparação entre as zonas geotectónicas de Lotze (esquerda) e as zonas de Julivert *et al.* (direita) (Julivert *et al.*, 1974)

A ZGTM foi durante bastante tempo considerada como uma subzona da ZCI, designada como Subzona Galiza Média Trás-os-Montes.

Em 1983, Ribeiro *et al.* expõem um modelo que explica a orogenia Varisca na Península Ibérica e as diferenças litológicas e estruturais entre as Zonas Centro Ibérica e Galiza Trás-os-Montes. Trata-se de uma adaptação do *flack tectonics model* (figura 7), um modelo de subducção e obducção da crosta oceânica e obducção da crosta continental (Pereira *et al.*, 1993). Os terrenos alóctones, representados pelos maciços de Bragança e Morais, juntamente com o domínio Centro Transmontano, definido por Ribeiro (1974), ficaram salientes com a obducção da crosta oceânica. Os terrenos para autóctones do domínio Peritransmontano foram retirados e transportados aquando da subducção continental. Os terrenos autóctones encontram-se no domínio do Douro Inferior. A ZGTM distingue-se da ZCI pela ocorrência dos terrenos alóctones e para autóctones (figura 8).

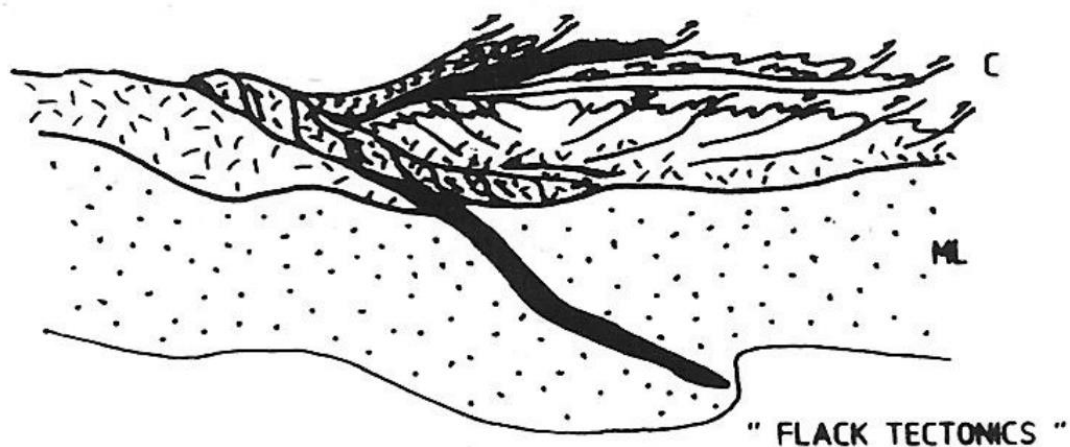


Figura 7 - *Flack tectonics model* (Pereira et al., 1993)

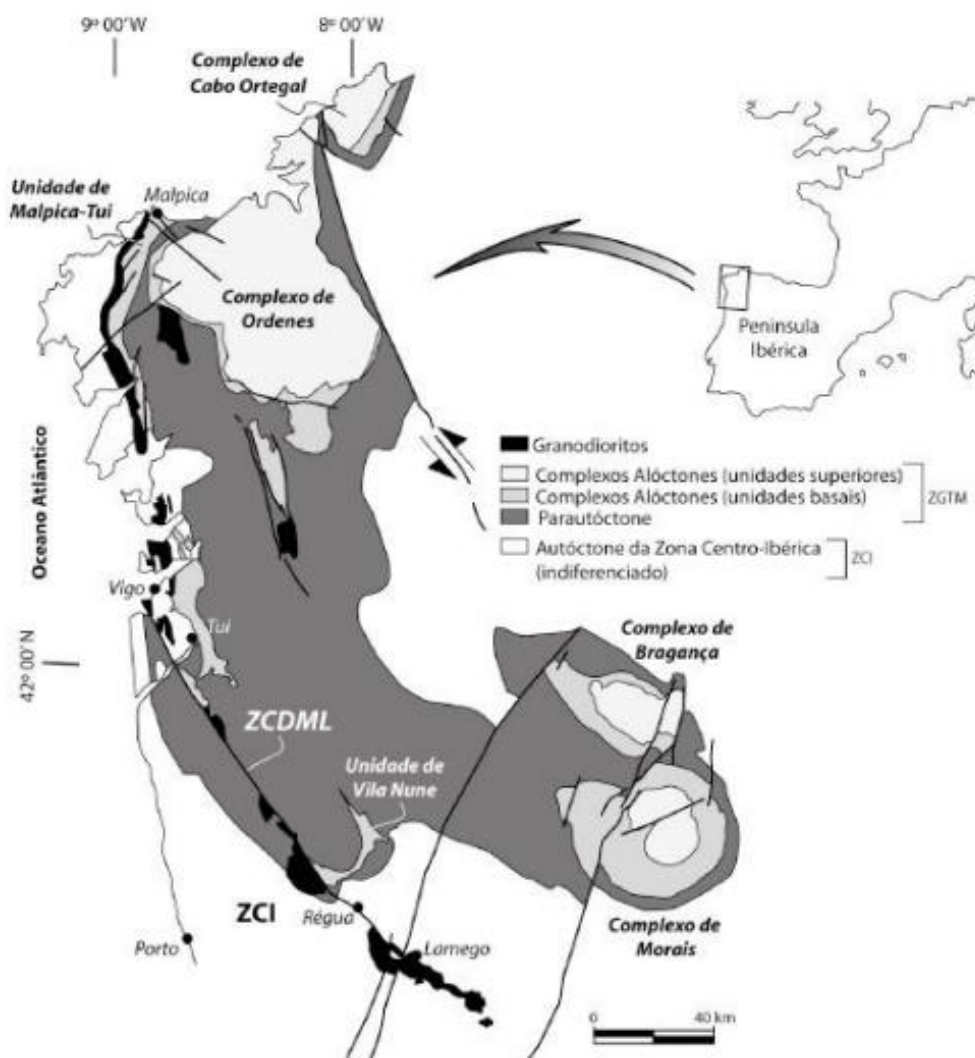


Figura 8 - Mapa simplificado dos terrenos tectonoestratigráficos do Noroeste da Península Ibérica (Ribeiro, 1974; Adapt. por Llana-Funez & Marcos, 2000)

Na ZCI e na ZGTM são reconhecidas três fases principais de deformação dúctil variscas. A primeira fase (D1) é datada de 395 a 380 Ma e caracteriza-se pela formação de dobras subverticais de grande amplitude com uma clivagem de plano axial. A segunda fase (D2) ocorrida há 375 Ma gerou dobras deitadas com clivagem de crenulação ou xistosidade de plano axial, associadas ao empilhamento de *nappes*. As fases de deformação D1 e D2 correspondem ao estágio colisional da Orogenia Hercínica. Este espessamento crustal está relacionado com fusão parcial e produção restrita de granitóides peraluminosos (Noronha *et al.*, 1979; Ribeiro *et al.*, 1983; Diez Balda *et al.*, 1990; Pereira *et al.*, 1993; Ribeiro, 2006).

A última fase de deformação dúctil (D3), com idade compreendida entre 330 e 310 Ma, originou dobras verticais, abertas a fechadas, com eixos subhorizontais e desenvolveu zonas de cisalhamento subverticais com desligamentos esquerdos ou direitos. Esta fase dúctil é seguida por uma fase de deformação frágil (D4), que deu origem a sistemas de fraturas NE-SW, NNE-SSW e NW-SE (Pereira *et al.*, 1993; Ribeiro, 2006). As fases D3 e D4 estão relacionadas com um período pós-colisional. Ao mesmo tempo, a maioria dos granitóides da ZCI instalaram-se, definindo alinhamentos estreitamente relacionados com as zonas de cisalhamento dúctil (Ferreira *et al.*, 1987).

Vários autores propuseram diferentes fases de deformação para as diversas zonas do Maciço. Em 1981, Noronha *et al.* apresentaram uma tentativa de correlação destas, apresentada no quadro 5.

Quadro 5 - Cronologia das diferentes fases de deformação varisca nas Zonas Centro Ibérica e Galiza Trás-os-Montes (Adapt. Noronha *et al.*, 1981)

			Zona Centro Ibérica e Zona Galiza Trás-os-Montes	
Pérmico			Fases	
Carbónico	Carbónico Superior	Estefaniano		
		Vestefaliano	↕	D3
		Namuriano	↕	D2
	Carbónico Inferior		↕	
Devónico	Devónico Superior		↕	D1
	Devónico Médio		↕	

Em 1990, Diez Balda *et al.* dividiram a Zona Centro Ibérica, fundamentados no tipo de megaestruturas da primeira fase de deformação varisca, em dois domínios: o das Dobras Deitadas e o das Dobras Verticais. O primeiro apresenta dobras inclinadas das fases D1 e /ou D3 com vergência para E ou NE. Podem ainda estar associadas uma foliação S1 ou uma clivagem de crenulação S3. A D2 é representada por falhas normais ou bandas de cisalhamento que afetam as estruturas D1. O Domínio das Dobras

Verticais é caracterizado por dobras subverticais de grande comprimento de onda (vários quilómetros) da fase D1 e por uma foliação S1 em geral paralela ao plano axial, nem sempre penetrativa. Os grandes dobramentos foram gerados por esta fase, apresentando direção WNW-ESE na região sudeste, e rodando para norte conforme os movimentamos para a zona de maior curvatura do arco ibero-armoricano (figura 9). Neste domínio, o metamorfismo regional é na maioria de baixo grau, mas nos núcleos de antiformas da D3 é de maior grau.

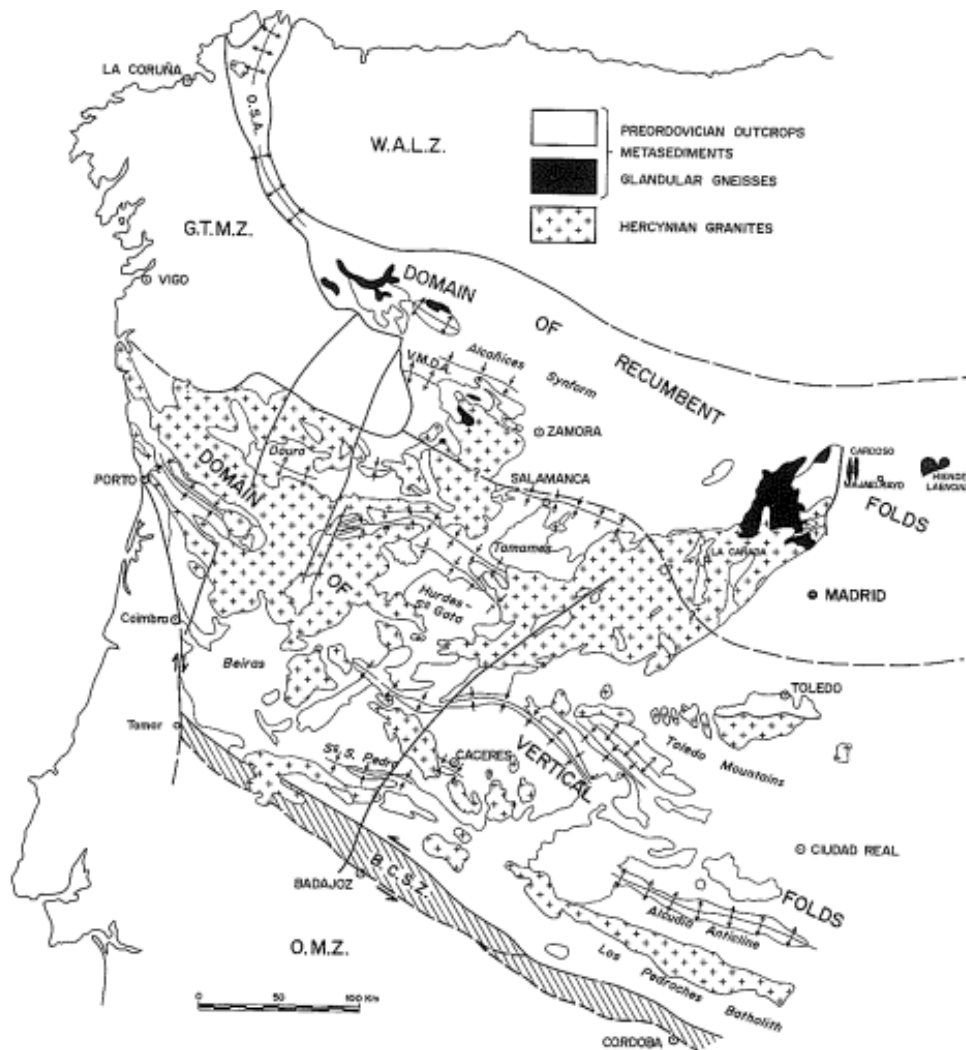


Figura 9 - Domínios estruturais da Zona Centro Ibérica: Domínio das dobras deitadas (*Domain of recumbent folds*) e Domínio das dobras verticais (*Domain of vertical folds*) (Diez Balda *et al.*, 1990)

Durante a orogenia Varisca originaram-se zonas de cisalhamentos intracontinentais importantes que ocorrem no norte do Maciço Ibérico, tendo também ocorrido reativamento de fraturas ante-hercínicas. Pereira *et al.* (1993) dividiram os cisalhamentos em dois grupos: (1) cisalhamentos gerados nas fases precoces da orogenia (D1 e D2), os quais são dúcteis transcorrentes com movimento subhorizontal esquerdo, como é o caso do acidente Vigo-Régua, e cisalhamentos tangenciais da base

dos terrenos alóctones com direção e sentido ESE e E; (2) cisalhamentos dúcteis originados na fase D3, correspondendo alguns, tais como o acidente Vigo-Régua, à reativação dos cisalhamentos das fases anteriores D1 e D2.

3.4. Geologia regional

A Zona Centro-Ibérica e a Zona Galiza Trás-os-Montes manifestam testemunhos de proeminente e variada atividade plutónica, que se evidenciam em especial depois do estágio de espessamento crustal sincolisional. Existem imensas rochas graníticas, relacionadas, por vezes, a rochas de composição básica a intermédia, que descrevem alinhamentos relacionados com zonas de cisalhamento (Ferreira *et al.*, 1987; Dias *et al.*, 2010). As suas características são a forte diversidade de composição e tipologia, desde afinidade aluminopotássica a calcoalcalina e subalcalina (Noronha *et al.*, 2006; Dias *et al.*, 2010).

Observa-se no noroeste de Portugal uma diversificada e abundante tipologia de granitóides variscos que se instalaram preponderante e consecutivamente no decorrer e após a última fase de deformação dúctil varisca (D3).

Em 1987, tendo em conta o contexto geotectónico da formação e consolidação das rochas graníticas, Pitcher classificou os granitos variscos, designando-os por *Hercynotype*. O autor defende a existência de dois processos geradores de magmas, num ambiente de colisão oblíqua de placas continentais. Um dos processos terá sido a fusão de material mesocrustal, enquanto no outro a fusão terá sido de magmas basicrustais, com a crosta parcialmente fundida, tendo havido a ascensão e instalação a diferentes níveis crustais (figura 10).

Os granitos da ZCI, bem como da ZGTM, são divididos em dois grupos: granitos de duas micas e granitos biotíticos. Os granitos de duas micas têm moscovite dominante e são sintectónicos (311 Ma), tarditectónicos (305-312 Ma) e tardi a pós-tectónicos (300 Ma). Resultaram da cristalização de magmas peraluminosos mesocrustais, ou seja, gerados na crosta média, e estão relacionados com processos metamórficos.

Os granitos biotíticos têm plagioclase, e podem ter na sua constituição moscovite secundária. Foram originados num nível crustal profundo, sendo os seus magmas mais secos e quentes. A sua intrusão e distribuição foram controladas por zonas de cisalhamento e por fraturas profundas (NS-NNE-SSW). Eles podem ser pre- a sin-D3 (313-321 Ma), tarditectónicos (305-312 Ma) e pós-tectónicos (290-299 Ma).

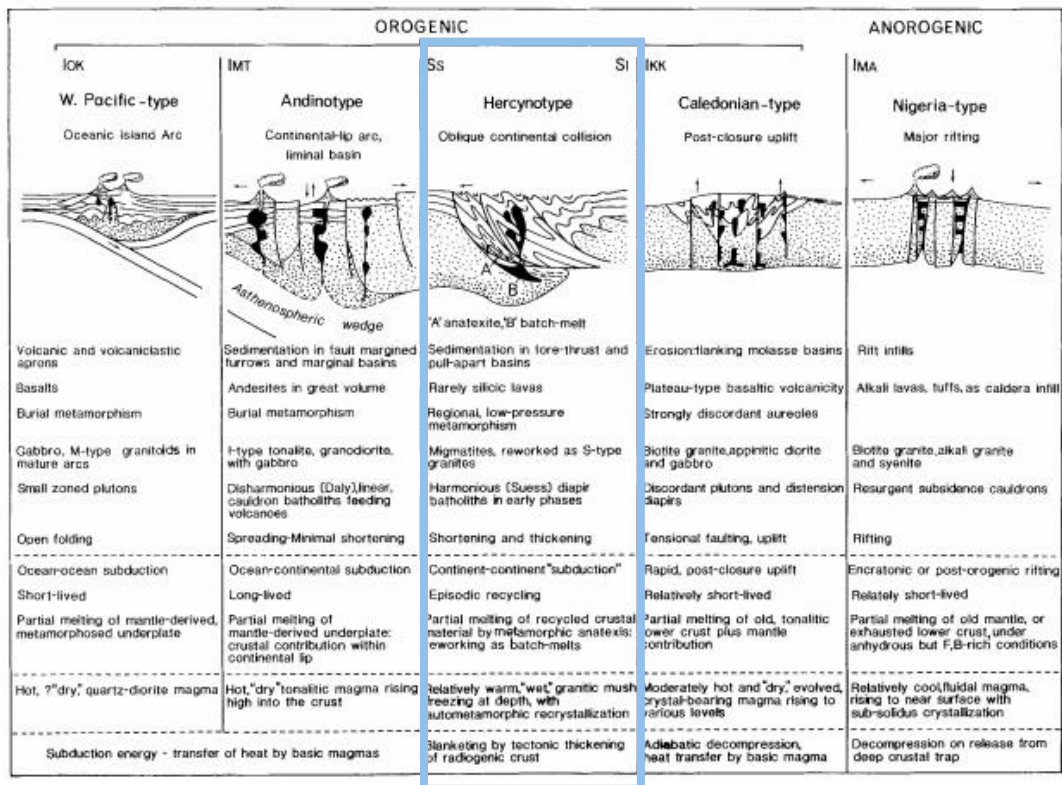


Figura 10 - Classificação geotectónica dos granitóides com destaque para os do tipo *Hercynotype* (Pitcher, 1987)

Os granitos da Zona Centro Ibérica e da Zona Galiza Trás-os-Montes foram classificados por Ferreira *et al.* (1987). A principal referência desta classificação é a terceira fase de deformação varisca (D3) e a composição mineralógica, nomeadamente em relação ao tipo de micas e de feldspato. Consideraram quatro grupos:

- (1) Granitos pré-orogénicos;
- (2) Granitos sin-orogénicos ante-D3 – granitos de duas micas ou biotíticos com restitos;
- (3) Granitos sin-orogénicos sin-D3 – granitóides biotíticos com plagioclase cálcica e seus derivados, ou granitos de duas micas ou biotíticos com restitos;
- (4) Granitos tardi a pós-orogénicos – granitos biotíticos com plagioclase cálcica.

Dias (2001), Noronha *et al.* (2006) e Dias *et al.* (2010) fizeram uma modificação da classificação de Ferreira *et al.* (1987), tendo também em consideração a idade absoluta dos granitos:

- (1) Granitóides sin-D3 (321 a 312 Ma) monzogranitos/granodioritos biotíticos fraca a moderadamente peraluminosos e granitos de duas micas fortemente peraluminosos;

- (2) Granitóides tardi-D3 (312 a 305 Ma), abundam os monzogranitos/granodioritos essencialmente biotíticos, fraca a moderadamente peraluminosos, por vezes associados a rochas de composição básica a intermédia, ocorrendo ainda granitos de duas micas fortemente peraluminosos;
- (3) Granitóides tardi- a pós-D3 (300Ma), granitos de duas micas fortemente peraluminosos;
- (4) Granitóides pós-D3 (299 a a 290Ma), granitos biotíticos a biotítico-moscovíticos, ligeiramente metaluminosos a peraluminosos.

Esta classificação é a adotada atualmente para os granitos instalados na ZCI e na ZGTM, sendo a que mais se adequa à descrição das litologias (figura 11).

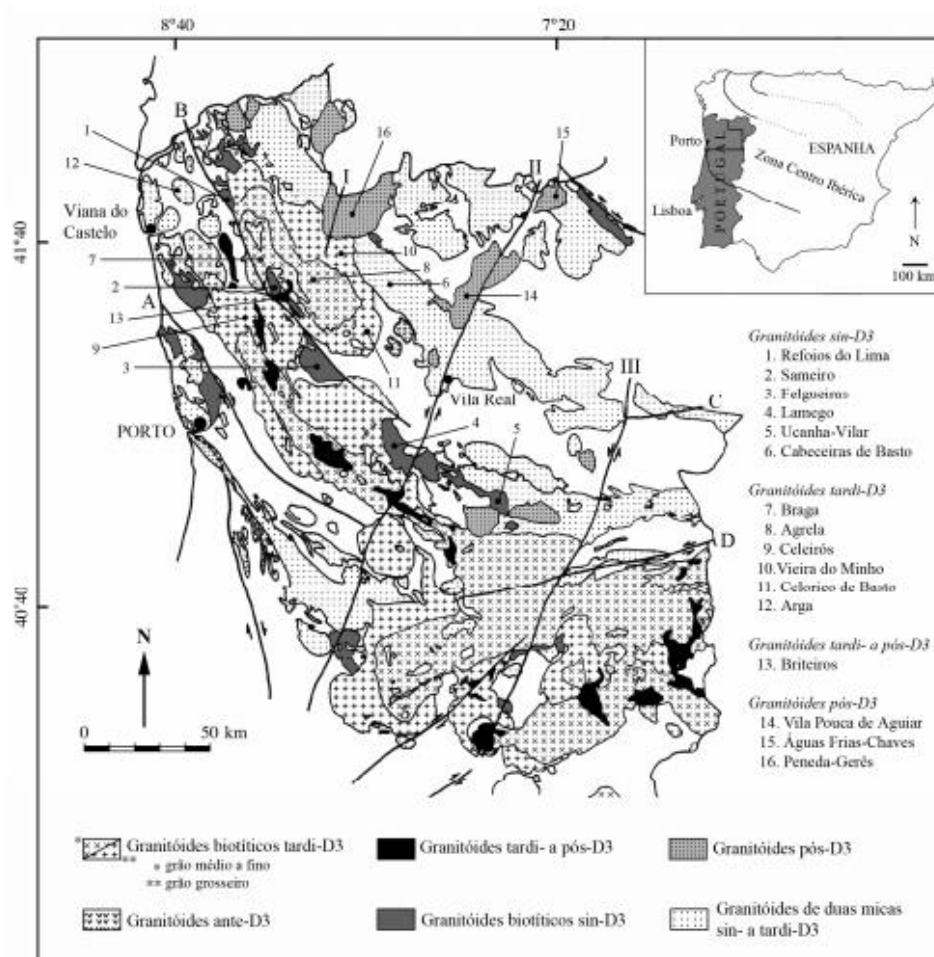


Figura 11 - Distribuição dos granitóides variscos da Zona Centro Ibérica (Ferreira *et al.*, 1987; *Adapt.* por Dias *et al.*, 2010)

A geologia de Portugal continental encontra-se representada em cartas geológicas a várias escalas, e divide-se em:

- (1) duas folhas à escala 1/500.000 (folhas Norte e Sul) (figura 12A);
- (2) Oito folhas à escala 1/200.000 (figura 12B);
- (3) Cento e setenta e sete folhas à escala 1/50.000.

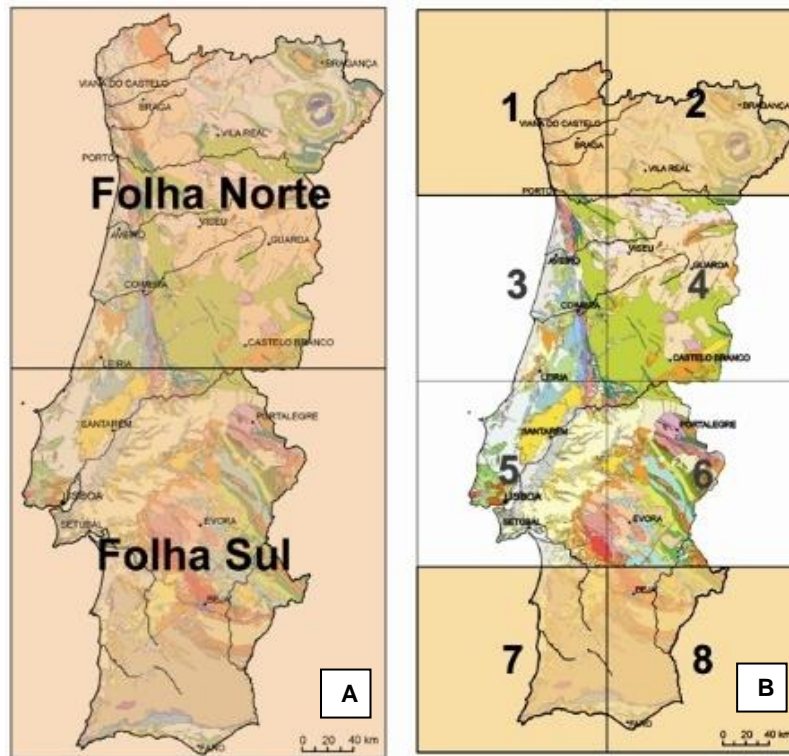


Figura 12 A - Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/500.000 (www.Ineg.pt/servicos/139); B – Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/200.000 (www.Ineg.pt/servicos/142)

Grandes áreas dos mapas geológicos das folhas 1 e 2 à escala 1/200.000 são abrangidas por rochas granitóides com textura, composição mineralógica e quimismo distintos. Deste modo, estes foram utilizados no presente estudo, bem como as correspondentes notícias explicativas. Os quadros 6 e 7 apresentam uma síntese dos granitos existentes nas folha 1 e 2, respetivamente.

Quadro 6 - Síntese dos granitos existentes na folha 1 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000 (Adapt. Pereira, 1992)

Granitos de duas micas	
Sintectónicos relativamente a D2	γ'_2 - Granito de grão fino de duas micas
Sintectónicos relativamente a D3	γ'_{3z} - Migmatitos, gnaisses granitos nodulares γ'_3 - Granito de grão fino, biotítico γ'_3 - Granito inomogéneo, de grão médio a fino γ'_3 - Granito de grão médio, de duas micas, às vezes com restitos γ'_3 - Granito de duas micas, às vezes conservando estruturas primárias e grão fino a médio γ'_3 - Restitos granodioríticos às vezes com megacristais de biotite γ'_3 - Granito de grão médio de duas micas γ'_3 - Granito de grão médio, de duas micas com esparsos megacristais γ'_3 - Granito de grão médio ou grosseiro, de duas micas γ'_3 - Granito de grão grosseiro, de duas micas γ'_3 - Granito de grão médio, de duas micas, porfiróide
Sin a tardi-tectónicos relativamente a D3	γ'_4 - Granito de grão grosseiro, moscovítico-turmalínico γ'_4 - Granito de grão fino, de duas micas, porfiróide γ'_4 - Granito de grão grosseiro de duas micas com raros megacristais
Granitos biotíticos com plagioclase cálcica e seus diferenciados	
Ante a sin-tectónicos relativamente a D3	γ''_1 - Granodiorito porfiróide, biotíticos, com megacristais muito desenvolvidos γ''_1 - Granitos e granodioritos de grão médio, porfiróides, com duas micas
Sin a tardi-tectónicos relativamente a D3	γ''_2 - Granodioritos e quartzodioritos biotíticos, porfiróides ou com esparsos megacristais γ''_2 - Granito porfiróide de grão grosseiro essencialmente biotítico
Tardi a pós-tectónico relativamente a D3	γ''_3 - Granodioritos e quartzodioritos biotíticos com rochas básicas associadas γ''_3 - Granito monzonítico de grão médio porfiróide com duas micas, essencialmente biotítico γ''_3 - Granito de grão fino a médio com esparsos megacristais com duas micas essencialmente biotítico γ''_3 - Granito de grão fino de duas micas, essencialmente biotítico γ''_3 - Microgranito de grão fino, às vezes turmalínicos
Pós-tectónicos relativamente a D3	γ''' - Granito, às vezes, porfiróide, de grão fino, biotítico γ''' - Granito porfiróide, de grão médio, biotítico γ''' - Granito porfiróide, de grão grosseiro a médio, biotítico

Quadro 7 - Síntese dos granitos existentes na folha 2 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000 (*Adapt. Noronha et al., 2006*)

Granitos de duas micas	
Sintectónicos relativamente a D1	γ^1_1 – Granito gnaissico de grão médio, essencialmente moscovítico
Sintectónicos relativamente a D2	γ^2_2 – Granito de grão médio a grosseiro de duas micas γ^1_z – Complexo de paragneisses, granitos gnaissicos e migmatitos (granitos nodulares)
Sintectónicos relativamente a D3	γ^3_3 - Granito de grão grosseiro a médio, porfiróide, de duas micas γ^3_3 – Granito de grão fino a médio, de duas micas, localmente com biotite ou moscovite γ^3_3 - Granito de grão médio de duas micas γ^3_3 – Granito de grão médio, porfiróide, de duas micas, essencialmente biotítico γ^3_3 – Granito de grão médio, porfiróide, de duas micas γ^3_3 – Granito de grão grosseiro, de duas micas
Tardi a pós-tectónicos	γ^4_4 – Granito de grão médio a grosseiro com esparsos megacristais de duas micas γ^4_4 – Granito de grão médio a grosseiro, porfiróide, de duas micas γ^4_4 – Granito de grão grosseiro a médio, porfiróide, de duas micas γ^4_4 – Granito de grão médio, de duas micas, por vezes porfiróide e turmalínico γ^4_4 – Granito de grão médio, porfiróide, de duas micas γ^4_4 – Maciço com fácies dominante: granito de duas micas, essencialmente biotítica, porfiróide, grão grosseiro γ^4_4 – Fácies dominante: granito moscovítico de grão fino a médio γ^4_4 – Fácies granítica dominante: moscovítica de grão médio γ^4_4 – Granito de grão fino, moscovítico, leucogranito e aplitos
Granitos biotíticos com plagioclase cálcica e seus diferenciados	
Ante a sintectónicos relativamente a D3	$\gamma^{''1a}$ - Granodiorito biotítico $\gamma^{''1b}$ – Granito de grão médio, tendência porfiróide, essencialmente biotítico $\gamma^{''1c}$ – Granitos e granodioritos porfiróides de grão médio a grosseiro, essencialmente biotíticos
Sin a tardi-tectónicos relativamente a D3	$\gamma^{''2b}$ – Granito porfiróide de grão grosseiro, essencialmente biotítico
Tardi a pós-tectónicos relativamente a D3	$\gamma^{''3a}$ – Quartzodioritos e quartzonoritos biotíticos $\gamma^{''3a1}$ – Granodioritos porfiróides, biotíticos $\gamma^{''3b}$ – Monzogranito porfiróide de grão médio, essencialmente biotítico $\gamma^{''3c}$ – Monzogranito de grão médio a fino, com esparsos megacristais, essencialmente biotíticos $\gamma^{''3d}$ – Granito de grão fino a médio, de duas micas, essencialmente biotítico
Tardi-tectónicos relativamente a D4	$\gamma^{''''a}$ – Granitos e granodioritos de grão médio a fino, por vezes porfiróide, biotíticos $\gamma^{''''b}$ - Granito porfiróide, de grão grosseiro a médio, essencialmente biotítico $\gamma^{''''c}$ - Granito porfiróide ou de tendência porfiróide, de grão médio, essencialmente biotítico $\gamma^{''''d}$ – Granito leucocrata de grão médio a fino, por vezes granatífero

4. Escolha do maciço granítico para estudo e sua localização e caracterização

4.1. Introdução

Para a escolha do maciço granítico foram analisadas as folhas 1 e 2 da cartografia geológica de Portugal à escala 1/200.000, bem como as respetivas notícias explicativas.

4.2. Escolha do maciço granítico

Num estudo relativo aos granitos da folha 2 à escala 1/200.000, os padrões dos espectros de terras raras (TR) dos granitos de duas micas sintectónicos são idênticos entre si e aos dos tardi a pós-tectónicos (figuras 13 e 14). Ambos revelam um significativo fracionamento entre terras raras leves (TRL) e terras raras pesadas (TRP), com $8 < (La/Yb)_N < 52$ e $11 < (La/Yb)_N < 49.6$, respetivamente. Os primeiros apresentam anomalias negativas de Eu ($0.31 < Eu/Eu^* < 0.62$), enquanto nos segundos são moderadas ($0.14 < Eu/Eu^* < 0.57$).

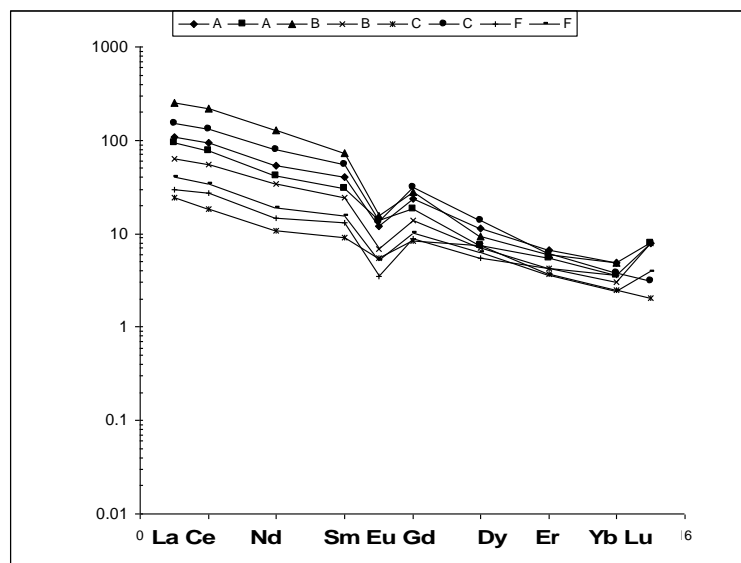


Figura 13 - Espectro de TR dos granitos de duas micas sintectónicos. A - Granitos porfíroides, de grão grosseiro a médio, de duas micas; B - Granitos de grão fino a médio de duas micas, localmente com biotite ou moscovite; C - Granitos de grão médio de duas micas; F - Granitos de grão grosseiro, de duas micas (Noronha *et al.*, 2006)

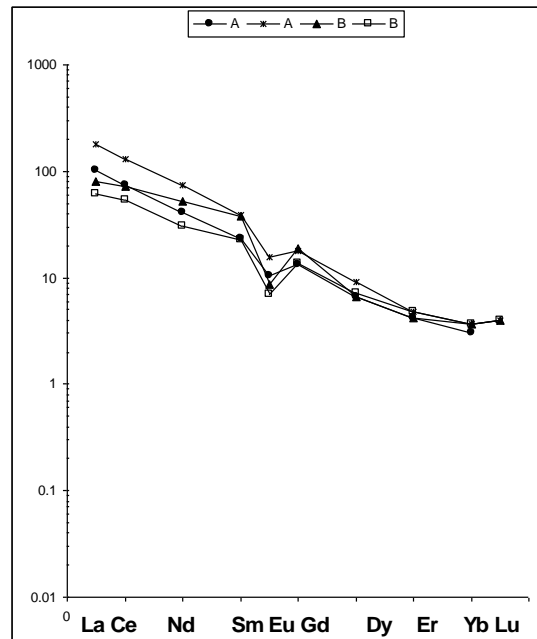


Figura 14 - Espectro de TR dos granitos de duas micas tardi a pós-tectónicos. A - Granitos de grão médio a grosseiro com esparsos megacristais de duas micas; B - Granitos porfiróides, de grão médio a grosseiro, de duas micas (Noronha *et al.*, 2006)

Os padrões dos espectros de TR dos granitóides biotíticos sinorogénicos são muito semelhantes nos vários grupos de granitos (fig. 15). Os mais precoces, pré a sintectónicos evidenciam uma gama de variação mais alargada, com somatório de terras raras (STR) entre 101 e 326, quando comparados com os tardi-tectónicos que têm valores para o STR entre 197 e 287. Há um enriquecimento de TRL relativamente às TRP [(La/Yb)_N=13.23 e 24.55], e as anomalias de Eu são fracas ($0.32 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0.82$), com valores entre 0.32 e 0.53 nos granitos porfiróides sin a tardi-tectónicos, e entre 0.45 e 0.82 nos tardi-tectónicos (Noronha *et al.*, 2006).

Os perfis de TR dos granitóides biotíticos tardi e pós-tectónicos apresentam baixos teores destes elementos, com um somatório a variar entre 98 e 211, e são idênticos entre as unidades (fig. 16). Apresentam um fracionamento moderado das TRL em relação às TRP com valores entre 1.28 e 17.60 para a relação (La/Yb)_N, e anomalias fracas de Eu ($0.13 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0.55$) (Noronha *et al.*, 2006).

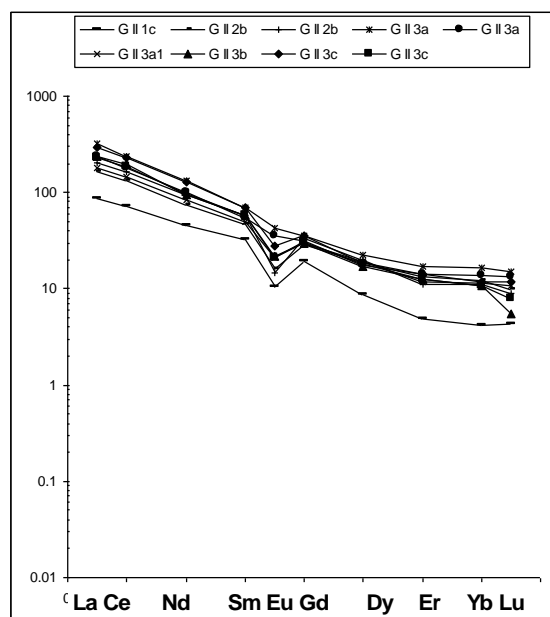


Figura 15 - Espectros de TR relativos aos granitóides biotíticos. Granitos sintectónicos GII1c – Granitos e granodioritos porfiróides de grão médio a grosseiro, essencialmente biotíticos; Granitos Sin a tardi-tectónicos GII2b – Granito porfiróide de grão grosseiro, essencialmente biotítico; Granitos Tardi a pós-tectónicos GII3a – Quartzodioritos e quartzonoritos biotíticos; GII3a1 – Granodioritos porfiróides, biotíticos; GII3b – Monzogranitos porfiróides de grão médio, essencialmente biotíticos; GII3c – Monzogranitos de grão médio a fino, com esparsos megacristais, essencialmente biotíticos (Noronha *et al.*, 2006)

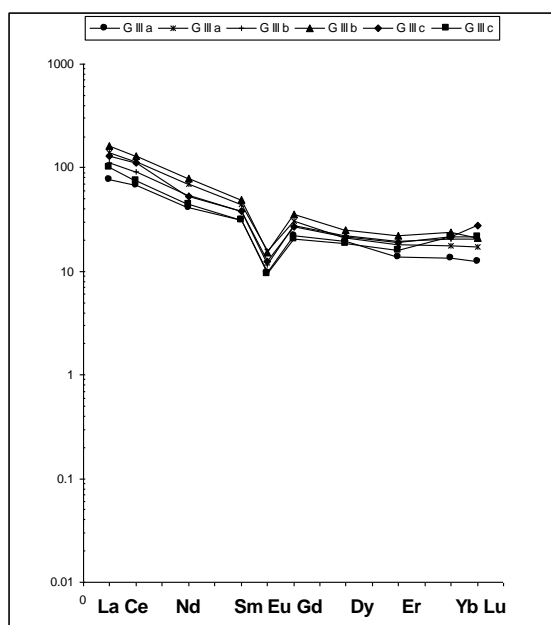


Figura 16 - Espectro de TR relativo aos granitóides biotíticos tardi e pós-tectónicos. GIIIa – Granitos e granodioritos de grão fino a médio, por vezes porfiróides biotíticos; GIIIb – Granito porfiróide de grão grosseiro a médio, essencialmente biotítico; GIIIc – Granitos porfiróides ou de tendência porfiróide, de grão médio, essencialmente biotítico (Noronha *et al.*, 2006)

Tendo em conta o acima exposto, conclui-se que existe uma maior concentração de TR nos granitos biotíticos, principalmente nos sinorogénicos.

Também em Dias *et al.* (2010) se verifica que os teores mais altos de La se encontram essencialmente nos granitóides sin-D3, em granitos biotíticos, nomeadamente no granito de Ucanha-Vilar, Felgueiras, Lamego, Sameiro e Refoios do

Lima, com valores entre 77.5 e 166.8 ppm. Estes granitos evidenciam um enriquecimento em TRL em relação às TRP, apresentando valores para a razão $(La/Yb)_N$ entre 32.9 e 78.2, e anomalias negativas em Eu ($0.54 < Eu/Eu^* < 0.70$).

Simões (2000) estudou os cinco maciços graníticos referidos acima. Caracterizou-os estrutural, petrográfica, mineralógica, geoquímica e isotopicamente (Rb-Sr, Sm-Nd e U-Pb); estabeleceu o quadro geodinâmico de implantação; definiu a tipologia granítica; estabeleceu a origem e evolução dos magmas graníticos; e contribuiu para a definição do tipo de evolução crustal no início da terceira fase de deformação varisca.

O granito de Ucanha-Vilar é o mais enriquecido em termos de STR e La, sendo o de Refoios do Lima o mais empobrecido, e encontrando-se os restantes numa posição intermédia. O granito de Ucanha-Vilar é o que apresenta também um maior fracionamento tanto em TRL como em TRP.

Os granitos de Ucanha-Vilar, Lamego e Felgueiras apresentam uma diminuição das razões $(La/Yb)_N$ e $(Gd/Yb)_N$ paralelamente à diminuição do conteúdo de biotite, enquanto que para os de Refoios do Lima e Sameiro são praticamente constantes (Simões, 2000) (figura 17).

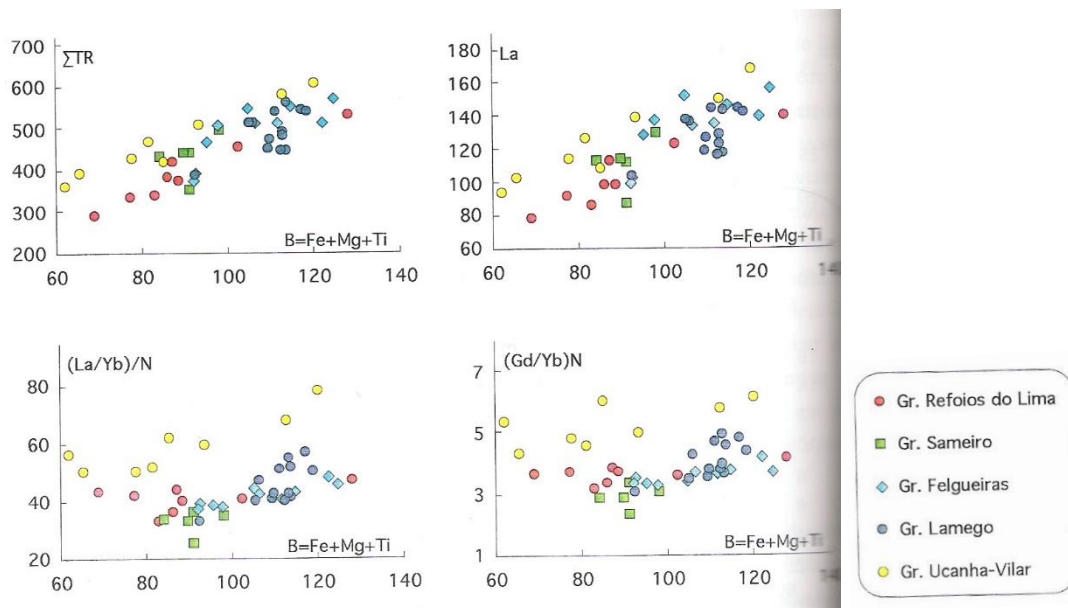


Figura 17 - Variação na concentração de terras raras (ppm) e nas relações $(La/Yb)_N$ e $(Gd/Yb)_N$ dos granitos biotíticos de Refoios do Lima, Sameiro, Felgueiras, Lamego e Ucanha-Vilar, em função do parâmetro B ($B=Fe+Mg+Ti$, expresso em milhões por 100g de rocha) (Simões, 2000)

A alanite e a monazite são minerais concentradores de TRL, sendo a primeira um mineral acessório comum a todos os maciços, enquanto a segunda se encontra presente em Ucanha-Vilar e Lamego, e é rara em Felgueiras (Simões, 2000).

O granito de Felgueiras apresenta os teores em terras raras mais elevados, a seguir ao de Ucanha Vilar, e foi o escolhido para este estudo.

4.3. Maciço granítico de Felgueiras

4.3.1. Localização geográfica

O local de estudo situa-se na região norte de Portugal, próximo da província vulgarmente conhecida como Minho, mais precisamente na cidade e concelho de Felgueiras, distrito do Porto (figura 18).

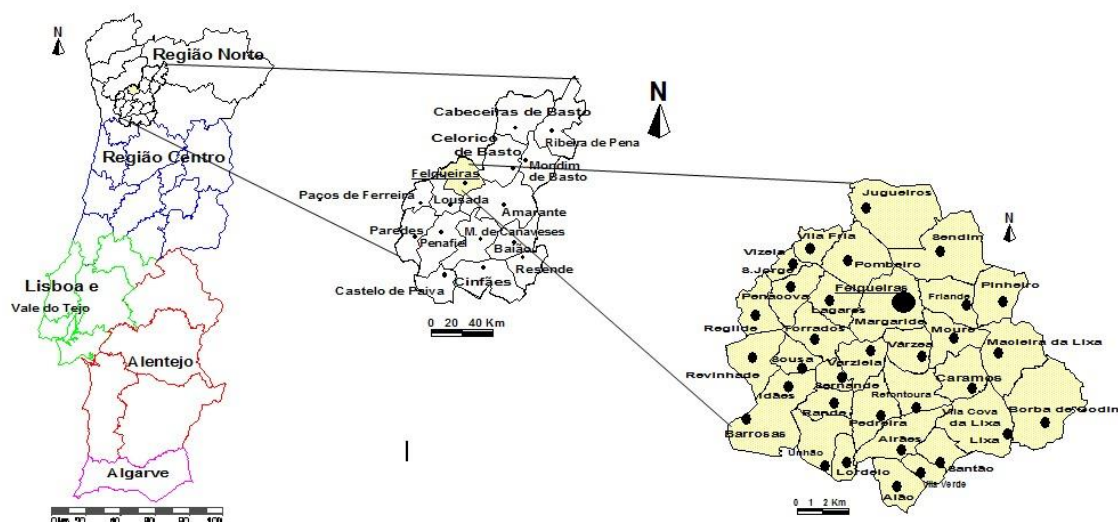


Figura 18 - Localização geográfica de Felgueiras
(<http://professores.esfelgueiras.org/professores/geofelgueiras/localizacao%20do%20concelho.htm>)

O local de amostragem de saibro granítico situa-se em concreto na Senhora dos Perdidos, freguesia de Penacova, concelho de Felgueiras.

Para este estudo foi ainda utilizado material recolhido em Rande, que pertence à União das freguesias de Pedreira, Rande e Sernande, também em Felgueiras.

4.3.2. Localização geotectónica

Do ponto de vista geotectónico, o maciço de Felgueiras encontra-se situado na Zona Galiza Trás-os-Montes (figura 6). Este granito encontra-se associado ao cisalhamento Vigo-Réguia.

4.3.3. Geologia local

O maciço granítico de Felgueiras encontra-se representado na folha Norte na escala 1/500.000 publicada em 1992 pelos Serviços Geológicos de Portugal, na folha 1 à escala 1/200.000 publicada também em 1992 pelos Serviços Geológicos de Portugal, e na folha 9B (Guimarães) à escala 1/50.000 publicada em 1986 pelos Serviços Geológicos de Portugal (fig. 19).

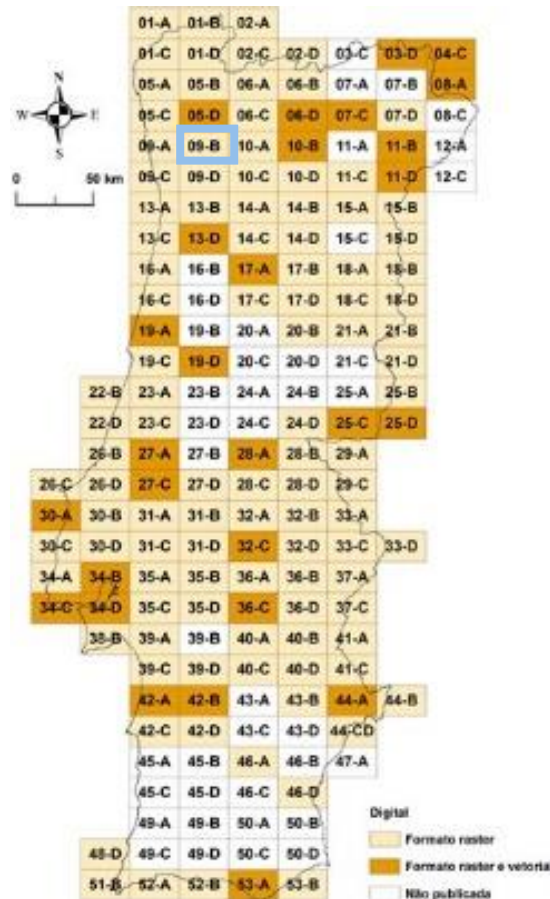


Figura 19 - Divisão cartográfica de Portugal à escala 1/50.000 com localização da folha 9B (Guimarães)
(www.ineg.pt/servicos/215)

O maciço granítico de Felgueiras tem uma forma sigmoidal com cerca de 20 quilómetros de comprimento e 8 quilómetros de largura na zona mais central, tendo como direcção N145° segundo o eixo maior. Este contacta a norte com o maciço granítico de Sameiro (granito biotítico porfiróide de grão médio, sin-D3), a este com o granito de Guimarães (granito biotítico porfiróide de grão grosseiro, tardi-D3), e com metassedimentos da unidade para autóctone do Minho Central e Ocidental (Simões, 2000) (figura 20).

Trata-se de um granito biotítico porfiróide com matriz de grão médio com megacristais de feldspato potássico que podem atingir 15 centímetros de comprimento na zona norte e externa do corpo granítico (fig. 21). No entanto, na zona interna os megacristais normalmente não excedem os 8 cm, o grão da matriz é mais fino e o carácter porfiróide menos acentuado, conferindo assim uma zonalidade textural ao maciço (Montenegro de Andrade *et al.*, 1985; Simões, 2000).

Neste maciço há a ocorrência de corpos hectométricos de composição gabro-granodiorítica associados a granitos biotíticos porfiríoides com matriz de grão grosseiro.

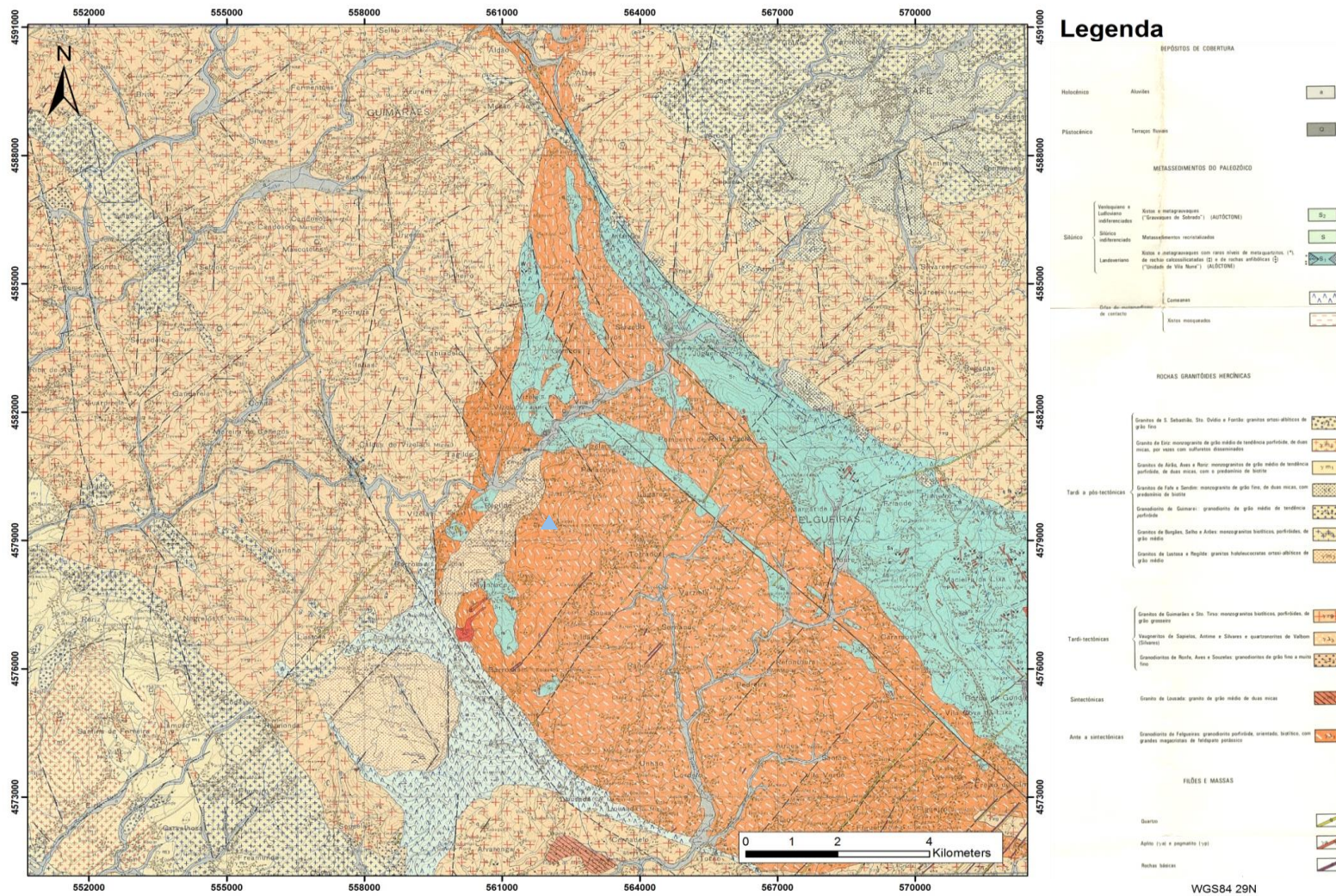


Figura 20 - Carta geológica do setor envolvente do maciço granítico de Felgueiras com localização do sítio de amostragem (triângulo azul) (*Adapt. Andrade et al., 1986 com ajuda do programa ArcGIS*)



Figura 21 - Aspeto macroscópico do granito de Felgueiras

No granito ocorrem encraves metassedimentares de dimensão variada, desde cerca de 10 cm até alguns com dimensões hectométricas. Apresenta também encraves microgranulares máficos arredondados com dimensões que, de um modo geral, variam entre 10 e 30 cm, notando-se que no extremo sul do maciço existe uma concentração maior destes. Há uma estruturação interna essencialmente magmática que é marcada pela orientação dos megacristais de feldspato potássico e pela biotite da matriz e, por vezes, pelos encraves. Em toda a área, a foliação magmática tem direção aproximadamente N140 com exceção da zona norte onde a direção é quase N-S (N160°-180°). Paralelos à direção da foliação existem corredores de deformação que apresentam achatamento dos grãos de quartzo e cisalhamentos N-S direitos e N170° esquerdos (Simões, 2000).

As rochas metamórficas que ocorrem nesta zona correspondem na sua maioria a filitos, micaxistos, quartzofilitos e grauvaques, havendo ainda ocorrências de migmatitos e vulcanitos básicos. O metamorfismo regional é de baixa pressão. Estas rochas pertencem, de Oeste para Este, à unidade autóctone da Formação de Sobrado do Período Devónico-Silúrico Superior, seguida pela unidade parautóctone do Minho Central e Ocidental e pela unidade alóctone de Vila Nune e Valença, ambas do período Silúrico (Pereira, 1992; Meireles *et al.*, 1997; Simões, 2000).

4.3.4. Petrografia e mineralogia

O granito biotítico em estudo está associado ao cisalhamento Vigo-Régua e apresenta textura porfiróide com megacristais de feldspato potássico e uma matriz hipidiomórfica de grão médio a fino. Há evidência de deformação, sendo esta mais

notória nalgumas zonas dos corpos graníticos, concentrando-se em corredores de deformação. Deste modo, fora destas zonas, as texturas encontram-se pouco afetadas, o que revela uma organização dos seus constituintes no estado magmático (Simões, 2000).

Na figura 22 é projetada a variação do conteúdo em minerais essenciais dos granitóides biotíticos sintectónicos, entre os quais se encontra o de Felgueiras (losângulo azul claro), verificando-se que este corresponde a um granodiorito (Simões, 2000).

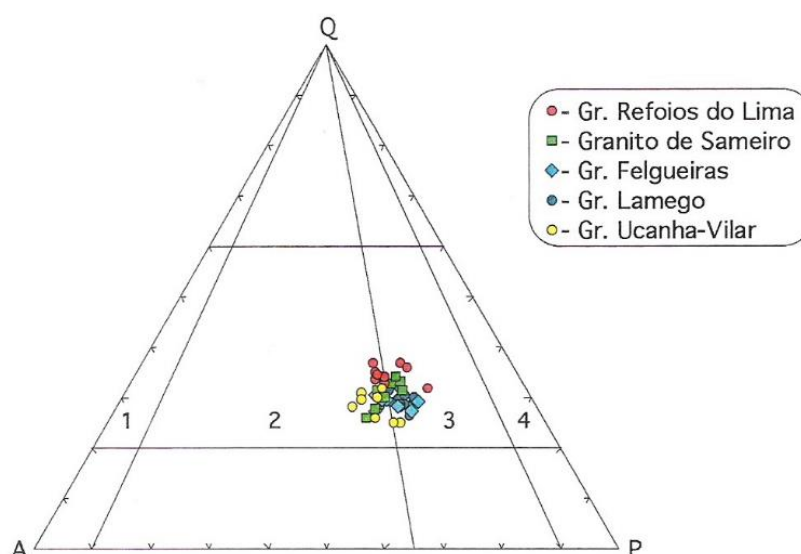


Figura 22 - Projeção dos granitos de Refoios do Lima, Sameiro, Felgueiras, Lamego e Ucanha-Vilar num diagrama Q-A-P de Streckeisen (1976) baseado no cálculo das normas ajustadas à composição química real dos minerais. (1- granito alcalino; 2-granito; 3-granodiorito; 4-tonalito) (Simões, 2000)

O granito de Felgueiras possui quartzo, plagioclase (oligoclase-andesina), feldspato potássico como minerais principais e biotite como mineral característico. Apatite, zircão, monazite e ilmenite como minerais acessórios, sendo a sericite, clorite e rútilo minerais secundários; a moscovite ocorre em pequena quantidade como mineral primário e/ou secundário. Apresenta ainda alanite e epídoto.

4.3.5. Geocronologia e geoquímica

Como referido anteriormente, Simões (2000) estudou cinco granitos, entre os quais o de Felgueiras, mas como este se encontra bastante próximo do do Sameiro e a sua observação em campo sugeria uma implantação subcontemporânea, só realizou análises isotópicas U-Pb para o granito do Sameiro. Atendendo aos resultados obtidos e às incertezas dos valores das idades, é possível definir, como período de instalação para este granito, o intervalo entre 319 e 313 Ma (Simões, 2000; Dias *et al.*, 2010).

O granito de Felgueiras apresenta teores relativamente elevados em Ba (1164-1662 ppm) e terras raras ($\text{La} = 102.3$ a 156.2 ppm), espectros de terras raras fortemente fracionados ($(\text{La/Yb})_N = 39.4$ a 45.5) e moderadas anomalias negativas em $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.64$). Os teores em SiO_2 variam entre 62.84 e 67.04% e as biotites são aluminosas ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15.30$ a 16.42) e ricas em magnésio ($\text{Mg} = 1.31$ a 1.72) (Simões, 2000; Dias *et al.*, 2002; Dias *et al.*, 2010).

É um granitóide peraluminoso com índice de aluminosidade fraco (1.54 a 1.55). Apresenta composições isotópicas ligeiramente enriquecidas ($\text{Sr}_i = 0.7082$ a 0.7085 , $\epsilon\text{Nd} = -5.03$ a 5.09) (Simões, 2000; Dias *et al.*, 2002; Dias *et al.*, 2010).

4.4.Utilização de um saibro granítico

Foley *et al.* (2015) apresentaram um estudo que evidenciava um enriquecimento em elementos de terras raras num saibro granítico, comparativamente com a rocha mãe. Assim, neste trabalho optou-se por utilizar um saibro, tentando verificar se isto também se verificava num dos granitos de Portugal.

Um saibro é o produto originado pela meteorização de rochas graníticas.

A meteorização pode ser física ou química. Esta primeira consiste na fissuração da rocha *in situ* levando à sua fraturação, sem haver alteração dos seus componentes químicos.

A meteorização química é o resultado de reações químicas entre os minerais constituintes da rocha, o ar e a água. O processo mais importante é a hidrólise. Esta vai implicar a transformação dos minerais originais, dando origem a novos minerais designados minerais de neoformação. A presença de água é essencial, pois facilita as reações químicas.

Na hidrólise, os iões dos minerais reagem lentamente com os iões da água (H^+ e OH^-) e é comum nos feldspatos potássicos e plagioclases, pelo que o saibro granítico resulta principalmente do efeito deste processo químico. O saibro apresentará na sua constituição minerais mais resistentes à meteorização química, tais como o quartzo e minerais acessórios como o zircão e a monazite, e ainda minerais de neoformação. Era assim de esperar que, o saibro do granito de Felgueiras ainda contenha monazite, alanite e zircão, ambos ricos em elementos de terras raras, bem como ilmenite e magnetite.

No concelho de Felgueiras o clima é temperado, por vezes designado como atlântico, e a litologia corresponde a um granodiorito. Para melhor compreender a evolução dos processos e as modificações na composição mineralógica apresenta-se a figura 23 que representa a variação da mineralogia num perfil de alteração em que a

rocha mãe é também uma rocha granodiorítica, predominantemente constituída por feldspato potássico, oligoclase, biotite e hornblenda, que foi alterada sob clima temperado (Blatt *et al.*, 1972). Verifica-se que a quantidade de quartzo e feldspato potássico diminui pouco, enquanto que para a oligoclase, biotite e hornblenda a diminuição é extremamente notória. Estes minerais alteram-se e dão lugar a óxidos de ferro, minerais de argila como a caulinite e ilite, e dolomite que só estão presentes na rocha alterada. Apesar de aqui o produto da degradação da rocha granítica ser um arenito arcósico, é perfeitamente possível transpor estes dados para o saibro em estudo tendo em atenção os minerais constituintes da rocha original (granito de Felgueiras) que só difere por não possuir hornblenda.

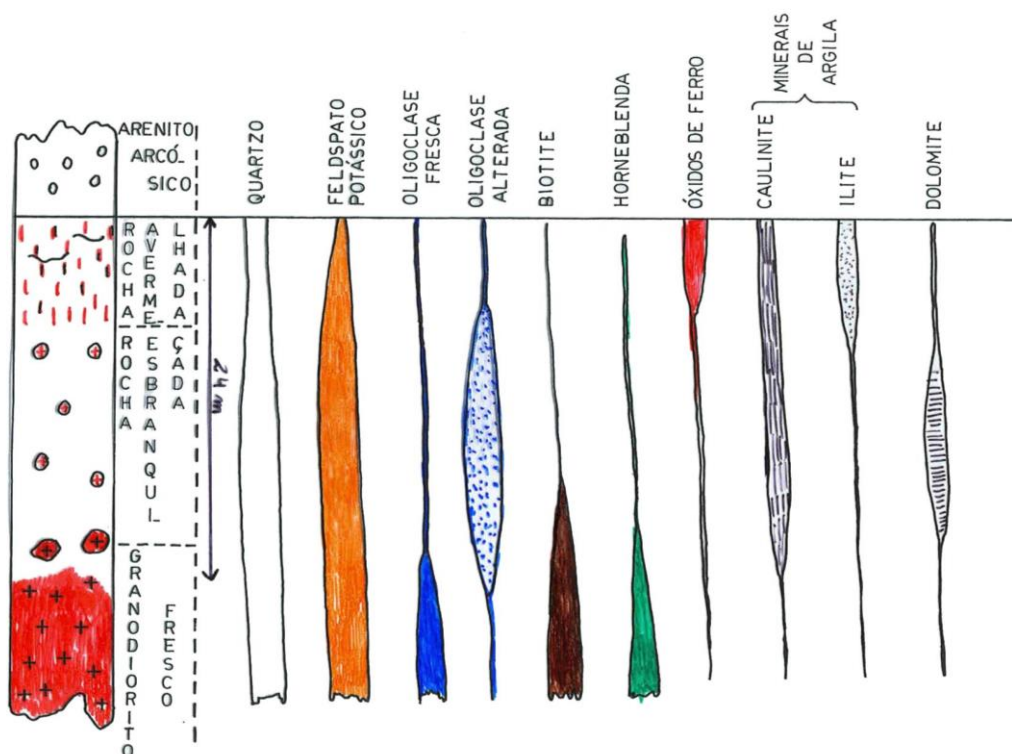


Figura 23 - Alteração de um granodiorito sob clima temperado (*Adapt. Blatt et al.*, 1972 in apontamentos das aulas de Recursos Geológicos de F. Noronha)

5. Estudo do saibro granítico de Felgueiras

5.1. Introdução

Na realização da componente prática desta dissertação foram utilizadas múltiplas metodologias que permitiram a separação dos minerais pesados e a sua identificação, sempre com o objetivo principal da recolha de minerais com elementos de terras raras.

A amostragem, as metodologias e os respetivos equipamentos usados, bem como os resultados obtidos e a sua interpretação, serão desenvolvidos nos capítulos seguintes.

5.2. Amostragem e estudo

5.2.1. Amostragem

A amostragem foi realizada no concelho de Felgueiras, num lugar denominado Senhora dos Perdidos, na freguesia de Penacova. O local em concreto tem as coordenadas 41°22'01"N 8°14'53"W e encontra-se situado na figura 24, onde também se observa o centro do concelho e da freguesia a que pertence.

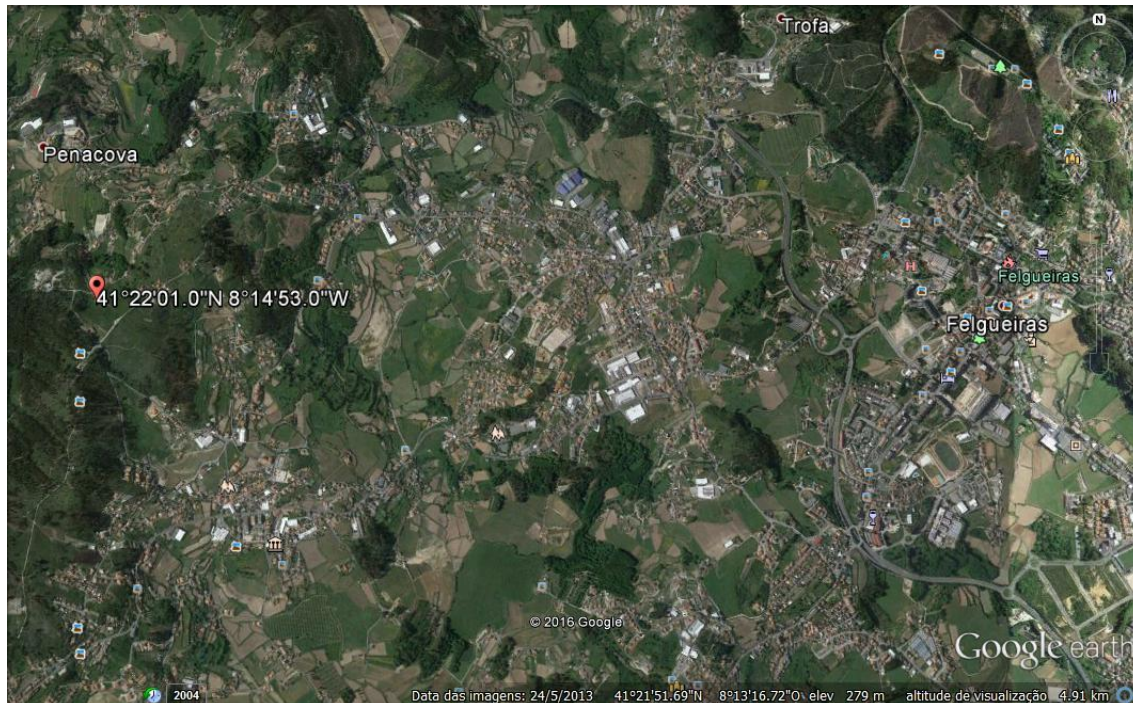


Figura 24 - Localização do sítio de amostragem na Senhora dos Perdidos, Felgueiras, com as coordenadas 41°22'01"N 8°14'53"W (imagem obtida utilizando o Google Earth)

O material usado para a recolha de amostra foi bastante simples: pá, picareta, sacos de plástico e um marcador para identificação das amostras. Recolheram-se dois sacos com cerca de 30kg cada um, os quais foram transportados para o Campus de São Mamede de Infesta do Laboratório Nacional de Geologia e Engenharia (LNEG) para estudo posterior, e designados como amostra A, e ainda um saco mais pequeno para ser utilizado no Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento de Território (DGAOT) da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP) denominado como amostra B (figura 25).



Figura 25 A - Local de amostragem e algum do material utilizado; B – Saco com amostra B transportado para o DGAOT para estudo posterior

5.2.2.Quartilhamento

A amostra B foi separada quantitativa e representativamente através do método de quartilhamento indicado em Parfenoff *et al.* (1970). Neste processo é usado um quartilhador onde a amostra é colocada na sua parte superior, e é dividida em duas gavetas (fig. 26). O material de uma das gavetas é guardado novamente, e o da outra gaveta é de novo quartilhado. Esta etapa deve ser realizada as vezes que forem necessárias até se obter uma quantidade considerada suficiente para efetuar a etapa seguinte.

A amostra foi dividida em B₁ e B₂. A primeira com 403.93g foi reduzida a pó para análise química.

A amostra B₂ com 712.36g foi tratada usando a metodologia considerada tradicional de separação de minerais mais densos.



Figura 26 - Quartilhador existente no DGAOT, FCUP, utilizado para a divisão da amostra

5.2.3.Amostra B₁ (amostra para estudo geoquímico)

Tendo em vista o estudo litogeoquímico do saibro granítico procedeu-se ao envio de uma amostra para análise de elementos maiores, menores e elementos traço num laboratório devidamente acreditado no Canadá (ActLabs). A amostra utilizada foi a que se designou como B₁.

Em primeiro lugar a amostra foi moída e para tal, utilizou-se um moinho de ágata Fritsh existente no DGAOT (fig. 27). Como se pretendia usar uma sub-amostra de cerca de 400g, a marmita WIDIA 250cm³ (fig. 28) foi a mais indicada, pois a sua capacidade varia entre 280 a 570g de amostra.

Seguidamente a marmita foi colocada no moinho vibratório, e definido o período de tempo para a moagem, 30 minutos, que se mostraram suficientes.

Depois de moído, o material foi colocado num tubo devidamente identificado e expedido para os laboratórios ActLabs, no Canadá.

Para se poder comparar qualitativa e quantitativamente os elementos constituintes, do saibro relativamente aos do granito são, foi juntamente enviada uma

amostra de granito são de Felgueiras, mais precisamente de Rande (fig. 29), cujo pó já se encontrava em arquivo.

Foi requerido o pacote analítico identificado com o código *Code 4LITHORES (1-10) Major Elements Fusion ICP(WRA)/Trace Elements Fusion ICP/MS(WRA4B2)*.



Figura 27 - Moinho de ágata Fritsh utilizado na moagem da amostra (DGAOT, FCUP)



Figura 28 - Marmita WIDIA 250cm3 colocada no moinho de ágata Fritsh (DGAOT, FCUP)

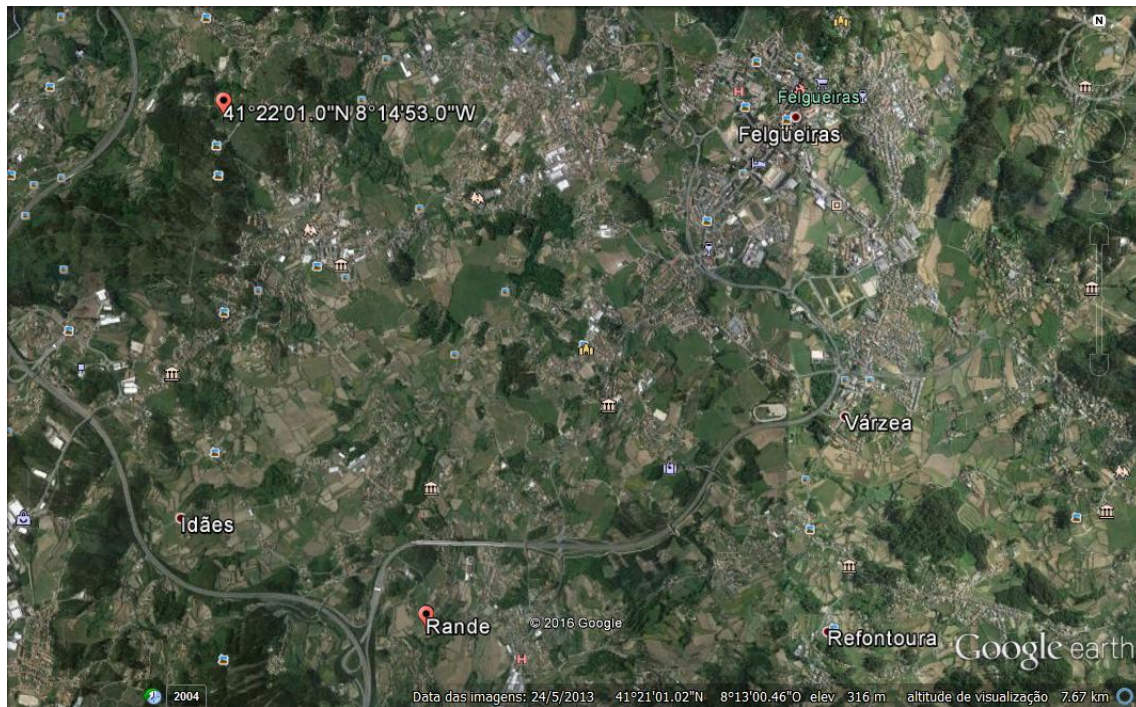


Figura 29 - Localização do sítio de amostragem (Sra. dos Perdidos) e do centro de Rande, Felgueiras (imagem obtida utilizando o Google Earth)

5.2.4. Amostra A

A amostra A foi separada hidrograviticamente utilizando dois aparelhos existentes no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG: jiga Denver e mesa Wilfley, e eletromagneticamente usando um separador Frantz.

5.2.4.1. Separação hidrogravítica - Jiga

A jiga é um aparelho que permite separar os minerais pesados dos leves.

Nesta técnica o meio de separação é um leito de partículas semi-estacionário (estado intermédio entre um meio estacionário e um agitado).

Este estado semi-estacionário, que torna o leito “fluidizado”, é conseguido através de um sistema pulsátil, o qual é gerado pela introdução de correntes de água verticais alternantes no leito. No caso da jiga Denver, que foi a utilizada, a pulsação é obtida por pistonagem de uma membrana de borracha num compartimento lateral. A entrada da água é controlada numa válvula que permite também regular a intensidade da sucção.

O termo jiga deriva de jigo, um cesto de vime que continha minério no seu interior, e que era mergulhado dentro de água e logo de seguida retirado, repetindo-se este processo diversas vezes (pulsação).

A tendência é que os grãos mais densos e de menor granulometria se acumulem no fundo, e que os menos densos e mais grosseiros se concentrem no topo.

O fornecimento da amostra é feito numa das arestas do topo da caixa que contém o leito de jigagem (a verde na figura 30). O material considerado estéril é descarregado na aresta oposta para um bidão. Esta caixa contém três andares de crivos, onde se recolhem três frações: 3º andar, 2º e 1º andares, e um concentrado sobre rede (CSR). Abaixo desta estrutura existe um frasco para onde é transportado o material designado por infra-crivo, através de uma válvula.

O CSR é constituído pelas partículas de maior densidade, tendo os crivos uma malha de aproximadamente 1.5mm. O infra-crivo corresponde às partículas mais finas (granulometria menor que 2mm), que são sugadas pelas correntes descendentes e que passam através da rede do fundo da caixa que contém o leito.



Figura 30 - Jiga Denver, existente no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG, onde se realizou a separação da amostra

Na jiga Denver foram recolhidos 3 frascos, que correspondem ao infra-crivo, e a cerca de 15kg. Na tabela seguinte são apresentados os valores de peso obtidos para cada fração.

Quadro 8 - Frações obtidas após a separação utilizando uma jiga Denver com o respetivo peso expresso em gramas

Designação da fração	Peso (g)
3ºAndar	512
1º e 2º Andares	709
CSR	258
Infra-crivo	15000
Total	16479

5.2.4.2.Separação hidrogravítica - Mesa

Depois do material ter sido tratado na jiga, procedeu-se à separação utilizando uma mesa hidrogravítica Wilfley (fig. 31). A amostra utilizada foi a recolhida na jiga para o frasco designada por infra-crivo.



Figura 31 - Mesa hidrogravítica Wilfley, existente no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG, onde se realizou separação da amostra

A mesa Wilfley é uma mesa oscilatória com uma determinada inclinação. Tem régua na sua superfície, que formam corredores, por onde o material se desloca e se separa. Na zona mais elevada, existe de um dos lados um recetáculo onde são colocados a amostra em estudo e um fluxo de água constante que ajuda no

deslocamento da mesma. Num dos lados da mesa, onde já não existem réguas e a superfície é lisa, existe uma espécie de calha amovível que se ajusta para a recolha, num recipiente, do material desejado. Formou-se uma linha de grãos mais escuros e uma de um material amarelado, que correspondem normalmente aos minerais mais densos, que se aglomeraram na parte superior da mesa, enquanto os restantes se encontravam espalhados pelas réguas (fig. 32). Recolheram-se o material mais escuro e o mais amarelado que se encontrava mais próximo do escuro. Na mesa foram separadas duas frações: o estéril ou misto e o concentrado. De seguida, o concentrado foi de novo colocado na mesa hidrogravítica, e dividido em misto de apuramento e **concentrado de apuramento (CA)**.

Após esta separação, o material foi posto a secar numa estufa por um período de aproximadamente 24 horas.

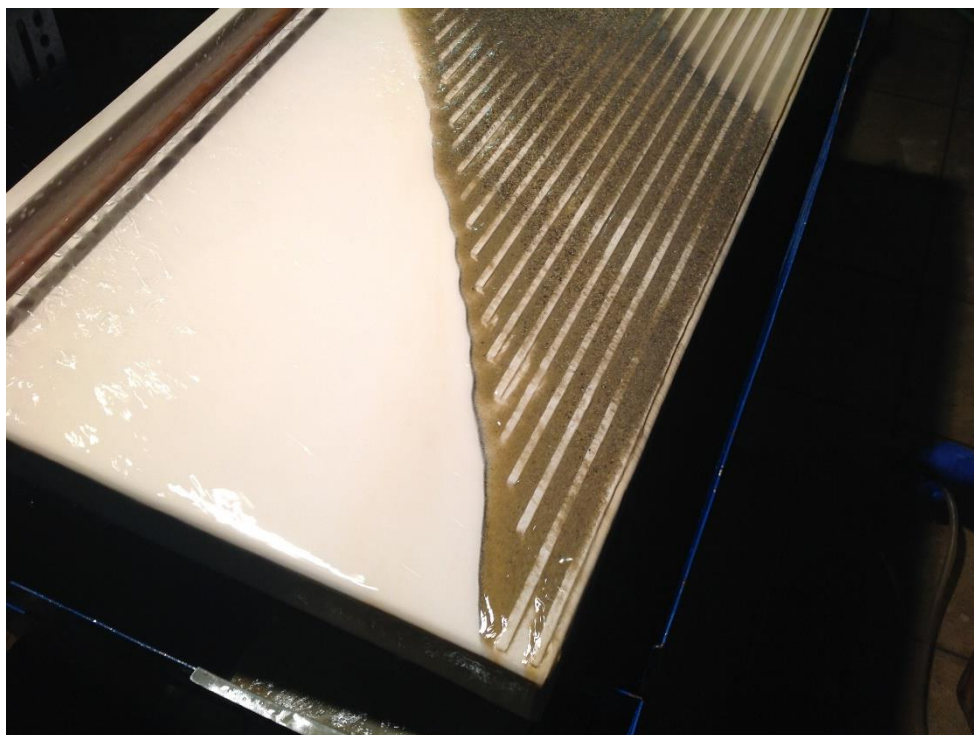


Figura 32 - Pormenor da concentração de material escuro na parte superior da mesa hidrogravítica Wilfley

O material designado como infra-crivo na jiga foi separado na mesa Wilfley, apresentando-se no quadro 9 os valores de peso recolhidos e a designação dada a cada uma das frações recolhidas. Muito do material não foi guardado, considerando-se esses grãos como não contendo os minerais desejados.

Quadro 9 - Frações obtidas após separação com a mesa Wilfley e respetivos pesos (g)

Designação da fração	Peso (g)
Misto/Estéril	170
Misto de apuramento	46
Concentrado de apuramento	127
Total	343

5.2.4.3. Separação eletromagnética

A separação eletromagnética faz-se com base nas diferenças de suscetibilidade magnética entre as várias espécies minerais (Parfenoff *et al.*, 1970).

Para a realização desta tarefa foi utilizado um aparelho, do tipo Frantz existente no DGAOT, o qual se pode observar na figura 33.

O material usado foi o obtido da separação hidrogravítica designado como **concentrado de apuramento (CA)**. Como este tinha uma granulometria um pouco variada, e no separador eletromagnético a fração tratada deve ser inferior a 0.50mm, procedeu-se em primeiro lugar a uma crivagem utilizando um peneiro com uma malha com 500 μ m.

Antes de se efetuar a separação eletromagnética utilizou-se um íman para remover a fração ferromagnética, que de um modo geral, corresponde à magnetite.

O funcionamento do separador eletromagnético Frantz baseia-se no deslizamento contínuo dos minerais através de uma calha que está dividida em dois canais terminais: os grãos paramagnéticos, que são atraídos pelo campo magnético, vão para o canal exterior, e os diamagnéticos para o interior. Cada uma das frações resultantes termina dentro de dois recipientes que se encontram na extremidade da calha.

Para que a amostra avance na calha são necessárias duas inclinações: a vertical e a lateral e um movimento vibratório. Deste modo, aumentam as diferenças existentes entre as características dos minerais, melhorando o rendimento. Mas existem outros fatores que também o fazem, como a intensidade da corrente e a velocidade de escoamento do material, que é fornecido à calha através de um funil (Parfenoff *et al.*, 1970).

As inclinações vertical e lateral usadas foram de 15° para ambas. Como amperagens, inicialmente utilizou-se 0.1A, mas como não se observava separação do material, aumentou-se para 0.4A. Desta forma, são separadas duas frações: os minerais paramagnéticos a 0.4A e os diamagnéticos à mesma amperagem. A fração paramagnética é recolhida e a diamagnética é de novo colocada no separador Frantz

para ser separada com uma amperagem diferente. Foram então recolhidas as frações paramagnéticas a 0.4A, 0.8A e 1A, e a diamagnética a 1A.

Em função dos resultados do estudo petrográfico, deu-se principal destaque à monazite e ao zircão, pois sabe-se que são minerais relativamente resistentes à meteorização e que são uma fonte de várias TR. Segundo Parfenoff *et al.* (1970), a monazite é encontrada entre os 0.4A e a amperagem máxima, com predominância entre os 0.6A e os 0.8A (anexo I).



Figura 33 - Separador eletromagnético Frantz existente no DGAOT, FCUP

Na tabela 10 apresentam-se os valores de amostra recolhida para as frações paramagnéticas (PARA) e as diamagnéticas (DIA.) nas diferentes amperagens utilizadas no tratamento da amostra CA. Antes desta separação, os grãos com uma granulometria maior que 0.50mm foram retirados, correspondendo a 123.6 gramas.

Quadro 10 - Frações obtidas após a separação eletromagnética e respetivos pesos expressos em gramas

Fração	Peso (g)
PARA. 0.4A	9.01
PARA. 0.8A	1.91
PARA. 1A	0.37
DIA. 1A	107.15
Total	118.44

Na figura 34 observam-se as frações separadas antes de efetuada a separação eletromagnética com granulometria superior a 0.50mm e as obtidas depois desta ser realizada.



Figura 34 - Frações resultantes da separação eletromagnética (A-G) <0.5mm e sem separação (H-I) >0.5mm da amostra A; A: Paramagnética a 0.4A; B: Paramagnética a 0.8A; C: Paramagnética a 1A; D-G: Diamagnética a 1A; H: Fração com granulometria compreendida entre 0.5 e 1mm; I: Granulometria superior a 1mm

Parte da fração diamagnética da amostra A foi separada densimetricamente utilizando apenas iodeto de metileno e havendo deste modo a divisão em minerais mais e menos densos que 3.3g/mL. A descrição do método de separação é feita no ponto seguinte, relativo à amostra B₂.

5.2.5.Amostra B₂

Na separação mais habitual de minerais mais densos, a metodologia mais usual é a seguinte: moagem da amostra, separação granulométrica (crivagem) com recuperação de diferentes frações, separação densimétrica por bromofórmio e por iodeto de metileno com recuperação da fração pesada, e separação eletromagnética.

Um dos benefícios da utilização de um saibro granítico em vez de um granito são é o facto de não ser necessária a realização de moagem. Assim, o primeiro passo foi a crivagem da amostra B₂ para seleção da granulometria mais adequada à separação.

5.2.5.1. Crivagem

Após o quartilhamento da amostra B₂ realizou-se a separação das diferentes frações granulométricas por crivagem.

É uma técnica onde se utilizam um conjunto de peneiros em que o espaçamento da malha é variável conforme a granulometria pretendida. Neste estudo os espaçamentos da malha usados foram: 2mm, 1mm, 500µm, 180µm, 90µm e 63µm.

Esta coluna de peneiros é colocada posteriormente num agitador para que a separação seja mais eficaz (figura 35). Foram recolhidas e pesadas todas as frações.



Figura 35 - Coluna de peneiros sobre uma base vibratória utilizada (DGAOT, FCUP)

A amostra B₂ foi separada granulometricamente, donde resultaram sete frações com valores de granulometria diferentes, os quais se encontram no quadro 11 com os respetivos pesos.

Quadro 11 - Frações obtidas após separação granulométrica e respetivos pesos (g)

Granulometria	Peso (g)
>2mm	192.70
2mm-1mm	205.71
1mm-500µm	212.43
500µm-180µm	89.47
180µm-90µm	8.86
90µm-63µm	1.73
<63µm	1.46
Total	712.36

5.2.5.2. Separação densimétrica

O passo seguinte foi a separação densimétrica das frações com granulometria entre 180µm e 63µm. O objetivo desta etapa é a recuperação dos minerais pesados da amostra através da utilização de líquidos densos, sendo os mais frequentemente usados, o bromofórmio e o iodeto de metileno com densidades de 2.9g/mL e 3.3g/mL respetivamente.

Para este processo utilizaram-se, para além dos líquidos densos, balões volumétricos ou âmpolas de decantação, funis, papéis de filtro, gobelés e varetas.

Inicia-se colocando a amostra numa ampola de vidro contendo bromofórmio e mistura-se tudo com uma vareta de vidro. Aguarda-se que a separação ocorra, agitando cuidadosamente de vez em quando. Assim que a deposição da fração pesada esteja concluída procede-se ao esvaziamento desta através da torneira do balão volumétrico, e usando um funil e papel de filtro (fig. 36). Recupera-se ainda o líquido, que ficará pronto para uma nova utilização. Esta separação permite obter uma fração leve de densidade inferior a 2.9 e uma fração pesada de densidade superior a 2.9. Esta primeira contém uma grande parte dos minerais constituintes do saibro granítico, tais como o quartzo e os feldspatos, e na segunda alguns silicatos como a biotite.

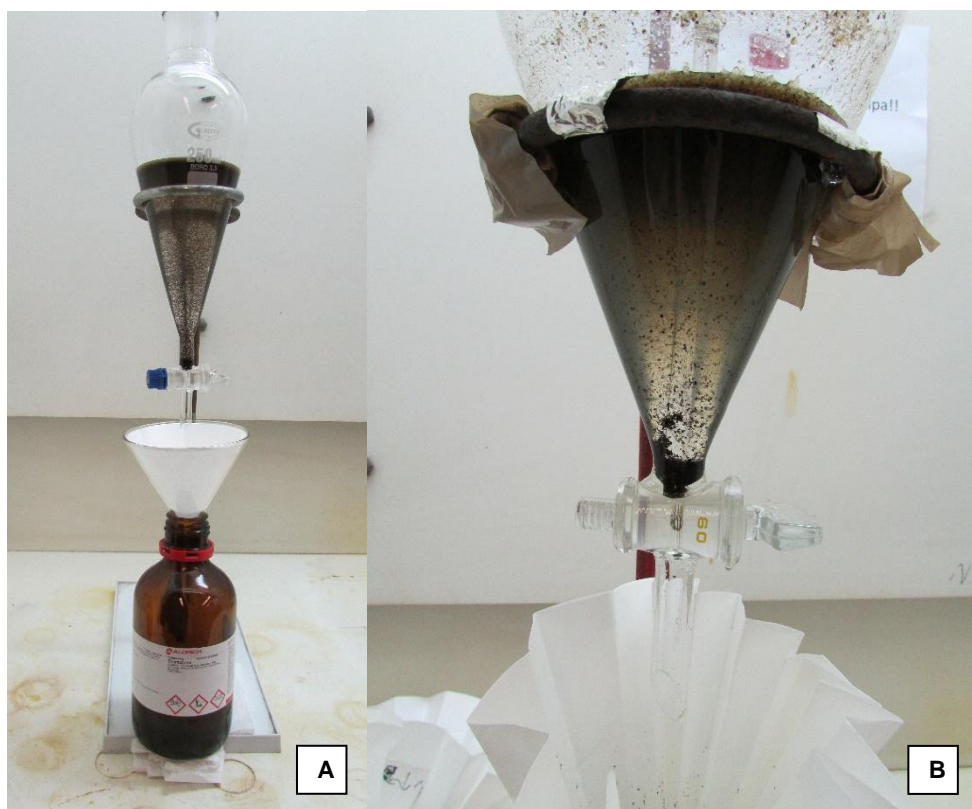


Figura 36 A - Separação densimétrica utilizando bromofórmio; B - Pormenor da deposição do material mais denso no fundo do balão volumétrico

Depois de recuperado o concentrado mais denso, procede-se à sua lavagem com álcool e secagem em estufa. De seguida, este é colocado de novo numa ampola de vidro contendo iodeto de metileno, sendo o procedimento igual ao anterior. É recuperada a fração de densidade superior a 3.3 que de um modo geral corresponde aos minerais acessórios como o zircão, a monazite, a apatite e óxidos. É depois lavada com éter para eliminar os resíduos do iodeto de metileno e novamente seca na estufa.

Da separação densimétrica da amostra B₂ obtiveram-se frações de diferentes granulometrias, as quais estão ainda divididas em minerais pesados e leves utilizando-se os dois líquidos: bromofórmio e iodeto de metileno (figura 37). Os pesos de cada fração são apresentadas no quadro 12.



Figura 37 - Frações resultantes da separação densimétrica

Quadro 12 - Frações obtidas após separação densimétrica e respetivos pesos expressos em gramas

Granulometria	Densidade (g/mL)	Peso (g)
500-180µm	<2.9	73.18
500-180µm	2.9-3.3	1.05
500-180µm	>3.3	0.11
180-90µm	<2.9	7.72
180-90µm	2.9-3.3	0.67
180-90µm	>3.3	<0.01
90-63µm	<2.9	1.50
90-63µm	>2.9	<0.01
<63µm	<2.9	1.01
<63µm	>2.9	<0.01
Total		~85.24

O procedimento habitual seria, depois de realizada a separação densimétrica, efetuar a separação eletromagnética, o que não foi possível, pois a maioria das frações

recolhidas da amostra B₂ tinham um peso inferior a 0.01 gramas. Assim conclui-se que o quartilhamento foi excessivo. A pequena quantidade implica que se passe de imediato à triagem manual à lupa (utilizou-se somente o íman manual para retirar os minerais ferromagnéticos).

Parte da fração diamagnética da amostra A foi separada densimetricamente, utilizando apenas iodeto de metileno, e havendo deste modo a divisão em minerais mais e menos densos que 3.3g/mL.

5.2.6. Estudo dos minerais pesados das amostras A e B₂

5.2.6.1. Separação manual à lupa

Depois de efetuadas todas as técnicas de separação de minerais apresentadas e explicadas nos subcapítulos anteriores, foram observadas à lupa binocular (fig. 38) as frações paramagnéticas e diamagnéticas do concentrado de apuramento da amostra A, e os minerais mais densos da amostra B₂.

Para a identificação dos minerais optou-se por colar, numa lâmina, uma fita adesiva com cola dos dois lados, na qual se desenhou uma grelha, onde se colocaram no centro de cada quadrado, assinalado por um número e uma letra, um grão (figura 39). Os critérios diferenciadores foram, principalmente a cor, e por vezes também a forma.

Os grãos foram selecionados por *hand picking*, para posterior identificação. Houve uma tentativa de se recolher um grão representativo de todos os que possuíam iguais características e que se encontravam na amostra observada.

Da amostra A foi utilizada a fração de grãos paramagnéticos a 0.8A, pois seria a que tinha uma maior possibilidade de conter monazite. Selecionaram-se 8 grãos (1A-2D).

Da amostra B₂ separaram-se um total de 16 grãos (3A-6D) das frações sujeitas à separação densimétrica com iodeto de metileno.



Figura 38 - Lupa binocular utilizada para a separação de minerais (DGAOT, FCUP)

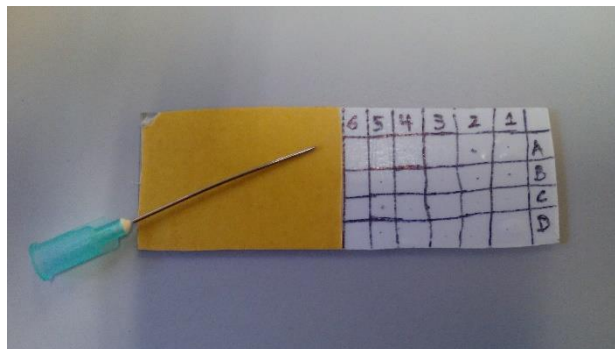


Figura 39 - Lâmina com fita com cola em ambos os lados com uma grelha desenhada e com um mineral no centro de cada quadrado; e agulha utilizada na separação dos minerais

5.2.6.2. Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) permite a determinação da composição mineralógica de uma dada amostra, através da caracterização da sua rede cristalina.

Os raios-X são gerados quando uma partícula se encontra carregada eletricamente com energia cinética suficiente, e é desacelerada rapidamente. São produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções (Cullity, 1956).

De uma forma muito simplificada, a DRX consiste na incidência de raios-X numa amostra, fazendo com que os eletrões dos átomos se dispersem (reflexão da rede cristalina) sem mudanças de comprimento de onda, obtendo-se um registo gráfico.

A maneira como se comporta o espectro de raios-X é explicado através de transições de níveis atômicos de energia. Para cada diferente transição de níveis de energia é emitido um comprimento de onda distinto. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico, este vai produzir radiações características em comprimentos de onda dispares.

Assim, foi possível identificar os minerais contidos na fração, que neste caso, corresponde à **fração diamagnética a 1A da amostra A**.

Esta análise foi realizada no Campus de São Mamede de Infesta do LNEG.

5.2.6.3. Microscopia eletrónica de varrimento

A microscopia eletrónica de varrimento (MEV) permite a identificação dos elementos químicos constituintes dos minerais observados.

Há a incidência de um feixe de eletrões, e a obtenção de dados pode ser feita com base nos eletrões retrodifundidos, em que o brilho está associado ao número atômico; ou nos eletrões secundários, onde o brilho está relacionado com a topografia. O aparelho utilizado encontra-se no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) (fig. 40).

Antes de se poder observar a amostra no microscópio eletrónico de varrimento, é necessário cobrir a lâmina preparada anteriormente com um filme fino de carbono (figura 41).

Ao microscópio pode associar-se uma análise por raios-X que permite a aquisição de espectros e de imagens que mostram a distribuição dos elementos.

Através da comparação de espectros e de valores semi-quantitativos adquiridos com bases de dados mundiais é possível identificar a maioria dos minerais.

Utilizou-se a lâmina preenchida aquando da observação à lupa, que continha grãos da amostra A (paramagnéticos a 0.8A) e da amostra B₂ (minerais com densidade maior que 3.3g/mL). Estes são designados utilizando números e letras, sendo os da amostra A os correspondentes do 1A ao 2D, e os da amostra B₁ do 3A ao 6D.



Figura 40 - Microscópio eletrónico de varrimento do Centro de Materiais da Universidade do Porto

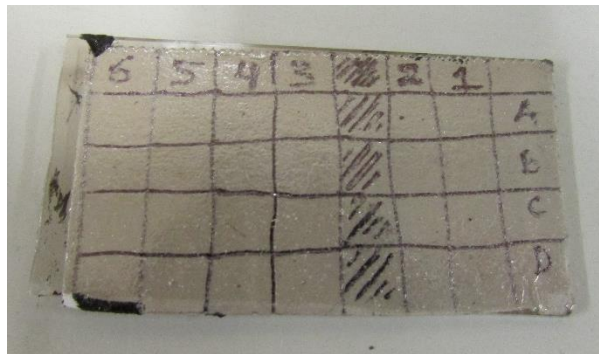


Figura 41 - Lâmina com os minerais e com a película de carbono necessária para observação no MEV

5.2.6.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite, através de análises qualitativa e quantitativa, a determinação da mineralogia de uma dada amostra.

Trata-se de uma espectroscopia molecular ótica vibracional. O seu fundamento baseia-se no efeito com o mesmo nome. Na dispersão inelástica de um feixe de luz monocromática, cuja fonte é um laser, os fotões da luz do laser são absorvidos pela amostra e reemitidos de seguida. Esta interação entre a luz incidente e o modo vibracional de um determinado composto molecular provoca perdas e ganhos de energia no feixe, originando o designado efeito Raman (Smith & Dent, 2005; Cano & Márquez, 2014).

De uma forma simplificada, é incidida uma radiação laser na amostra, a qual liberta energia de onde resulta um espectro. Este consiste na projeção da intensidade de dispersão *versus* a perda de energia relativamente à energia incidente. Através da

comparação do espectro obtido com uma base de dados mundial é possível identificar o mineral observado.

A espectroscopia Raman tem várias vantagens, entre as quais, o facto de não ser necessária a preparação da amostra nem nenhum tipo de revestimento superficial, e de ser uma técnica não destrutiva.

Neste estudo recorreu-se ao espectómetro Raman com um laser vermelho (633nm) (figura 42). Observou-se a fração com densidade superior a 3.3 com granulometria compreendida entre os 180µm e os 90µm da **amostra B₂**.



Figura 42 - Espectrómetro Raman mais antigo do DGAOT, FCUP, utilizado para identificação dos grãos

5.3.Resultados

Neste subcapítulo são apresentados os resultados obtidos, e é feita uma sistematização e interpretação dos mesmos. Optou por se fazer uma divisão por métodos.

5.3.1.Análises litogeoquímicas (amostra B₁)

Os resultados obtidos das análises litogeoquímicas para os elementos maiores, menores e vestigiais encontram-se no anexo IV.

Após uma primeira análise dos resultados relativos a todos os elementos identificados, tanto no granito são (Rande) como no saibro granítico (Sra. dos Perdidos), verifica-se que possuem teores que são idênticos entre si.

Fazendo uma análise mais detalhada e cuidada notam-se algumas diferenças. No saibro granítico existe um empobrecimento em SiO₂, CaO, Na₂O e Sr; e o Y existe numa quantidade muito menor. Há um enriquecimento maior em Fe₂O₃(T), MgO, TiO₂,

V, Cr, e Ni; e menor em Zr, Th e U. O valor de água total LOI (lost of ignition) apresenta um valor muito mais elevado.

Observando os valores obtidos para as TR e o seu espectro verifica-se que há um enriquecimento em TRL relativamente às TRP no saibro relativamente ao granito (quadro 13 e figura 43). Verifica-se um enriquecimento em Nd, e um pouco maior em Ce e Sm. Existe um pouco menos de Yb e Lu. Em relação ao La, Pr, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm os valores obtidos são semelhantes.

Todos os outros elementos (Al_2O_3 , MnO, K_2O , P_2O_5 , Sc, Be, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Ta, W, Ti, Pb, Ti) aparecem em quantidades iguais ou quase iguais.

Comparando com outros granitos portugueses, o granito de Felgueiras e o saibro correspondente são mais ricos em TR.

Quadro 13 - Valores das TR em ppm, obtidos nas análises litogeoquímicas, para o saibro granítico da Senhora dos Perdidos e para o granito de Rande

TR	Sra. Perdidos (ppm)	Rande (ppm)
La	142	124
Ce	269	233
Pr	29.4	25.7
Nd	102	93.1
Sm	15.1	13.8
Eu	2.34	2.53
Gd	8.00	8.20
Tb	0.90	1.10
Dy	4.50	5.40
Ho	0.80	0.90
Er	2.10	2.70
Tm	0.300	0.380
Yb	1.90	2.50
Lu	0.290	0.390

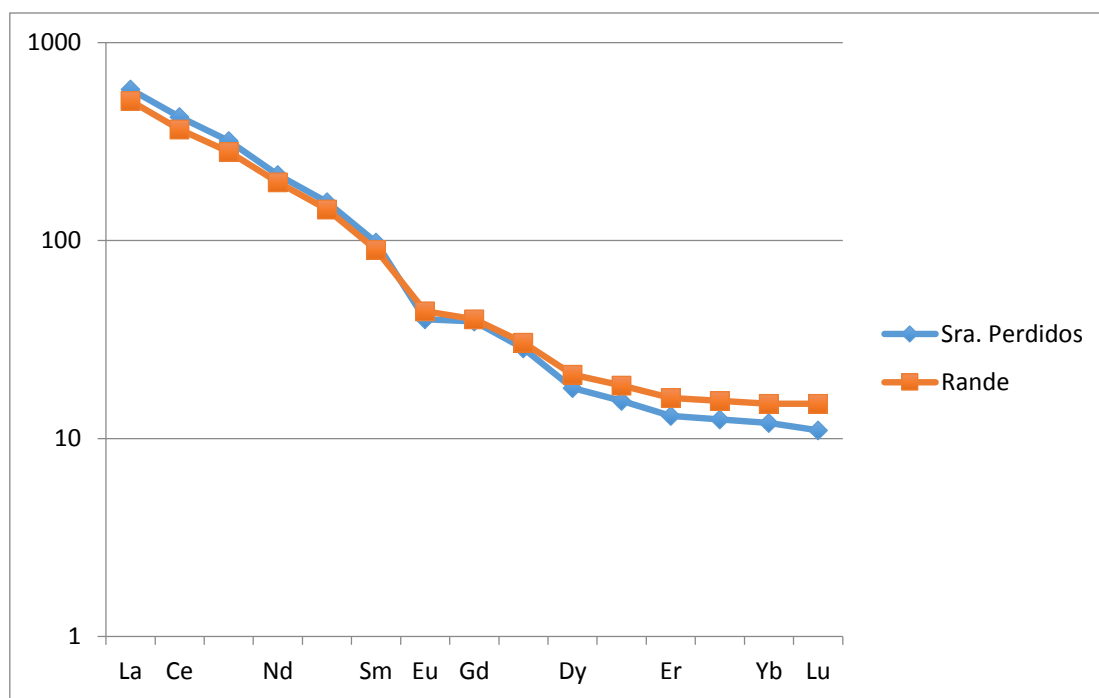


Figura 43 - Espectro de TR do saibro granítico da Senhora dos Perdidos e do granito de Rande (Para a normalização foram usados valores de Evensen *et al.*, 1978)

Quando comparados os resultados obtidos para as TR com os da composição média da crosta superior, apresentados no quadro 1, verifica-se que tanto o granito de Felgueiras (Rande) como o saibro (Senhora dos Perdidos) apresentam teores muito elevados em termos de terras raras leves, não se observando no entanto o mesmo nas terras raras pesadas. Logo, o granito e o saibro apresentam uma especialização em TRL, uma vez que se verificam teores em média 4 vezes superiores aos da composição média da crosta terrestre.

5.3.2. Estudo dos minerais pesados (amostras A e B₂)

Da amostra A foram escolhidos grãos da fração diamagnética para posterior estudo em difração de raios-X.

Ainda da amostra A foram separados grãos da fração paramagnética a 0.8A e colocados numa lâmina para estudo no microscópio eletrónico de varrimento (1A-2D).

Na lâmina foram ainda colados grãos da amostra B₂ com densidade maior que 3.3g/mL (3A-6D).

No quadro 14 são indicadas a designação dada a cada grão da lâmina e as características como a cor e a forma (quase sempre irregular).

Observados à lupa binocular, os grãos são todos ou quase todos mistos e com formas muito irregulares. A coloração e variedade destes é diversificada. Identificam-se facilmente **zircões** pela sua forma típica (prismática e bipiramidal).

Quadro 14 - Designação dos grãos separados à lupa binocular e respetivas características (cor e forma)

Amostra	Designação	Cor	Forma
A	1A	Alaranjado claro	Irregular
	1B	Alaranjado escuro	Irregular
	1C	Acastanhado	Irregular
	1D	Amarelado	Irregular
	2A	Negro	Irregular
	2B	Incolor	Irregular
	2C	Branco	Irregular
	2D	Laranja escuro	Irregular
B ₂	3A	Negro	Irregular
	3B	Alaranjado e negro	Irregular
	3C	Branco	Irregular
	3D	Negro com brilho metálico	Irregular
	4A	Alaranjado	Irregular
	4B	Laranja	Irregular
	4C	Laranja escuro	Irregular
	4D	Acastanhado (mica)	Irregular
	5A	Incolor	Prismática e bipiramidal (zircão)
	5B	Amarelado/alaranjado	Prismática e bipiramidal (zircão)
	5C	Incolor	Irregular
	5D	Branco	Irregular
	6A	Laranja claro	Arredondado
	6B	Cinzentos claro	prismática e bipiramidal (zircão)
	6C	Laranja escuro	Irregular
	6D	Amarelo	Irregular

Os resultados obtidos na **difração de raios-X** para a fração diamagnética a 1A da amostra A encontram-se expressos no anexo II. Observando o espectro para os grãos com uma densidade < 3.3g/mL, identificaram-se **quartz**, e alguma **magnetite**, **rútilo** e **ilmenite**.

A amostra com uma densidade maior que 3.3 mostra que os grãos são todos de **zircão**.

A **observação ao MEV**, da lâmina com grãos da amostra A e B₂, permitiu a identificação de vários minerais, e confirmou o que já se verificava à lupa, ou seja, a maioria dos grãos são mistos, e portanto, incorporam vários minerais. Os encontrados foram: **fosfato de Ce, La e Nd (monazite)** e ainda **fosfato de Ce e La, por vezes com U e Th**; ilmenite; biotite; zircão; flúorapatite; óxidos e mistos com quartzo, mica branca, silicato de Al e K, plagioclase. No quadro 15 são indicados os elementos e minerais identificados em cada grão e os resultados semi-quantitativos obtidos.

A ilmenite encontrada contém vestígios de manganês e titânio, e a biotite de titânio, o que origina óxido deste elemento quando alterada.

Os **fosfatos de TR** parecem estar sempre a cobrir outro mineral, normalmente a biotite (figuras 44 e 46), o que sugere que sejam secundários, isto é, são mais tardios e a sua formação foi posterior à dos restantes minerais. Deste modo, provavelmente, os fosfatos que estariam na constituição inicial da rocha terão sido, pelo menos em parte, mobilizados pela água e alguns deles reprecipitaram.

Na figura 44 observa-se o grão misto designado como 1C (amostra A) onde se pode ver fosfato de Ce, La e Nd (em pormenor na fig. 46) que está “depositado” sobre a biotite. Os espectros EDS destes minerais constam nas figuras 45 e 47. No anexo III são apresentados os espectros e as imagens obtidos para os restantes grãos estudados e indicados no quadro 15.

Quadro 15 - Resultados semi-quantitativos obtidos por MEV com respetivas designações dos grãos separados à lupa binocular, espectros e identificação

Grão	Espectro	Elementos (wt%)																	Identificação
		O	Al	Si	Na	K	Ca	Mg	Mn	Fe	Ti	P	Zr	La	Ce	Nd	Th	U	
1A	Z1	21.86	0.45	0.4								12.3		1409	31.1	10.2			Monazite (Fosfato de Ce, La e Nd)
	Z2	47.7		45.48															Quartzo
	Z3	38.64	4.47	8.81						38.86		1.45							Óxido de ferro
1C	Z1	42.21	17.38	18.17	1.18		0.83	3.63		6.93	1.18								Biotite com vestígios de Ti
	Z2	33.41	4.99	4.2			1.98	0.78		2.85		9.56		8.86	16.51	7.09			Fosfato de Ce, La e Nd com Fe
1D	Z1	29.17								0.37		13.53		13.76	25.94	9.06			Monazite
	Z2	35.64	9.8	29.62		13.64													Silicato de Al e K
2A	Z1	22.39	0.76	0.6								12.77		14	28.05	9.22	2.6	0.59	Fosfato de Ce, La e Nd com Th e U
	Z2	39.04	9.09	16.67		7.34		4.89		14.7	1.44								Óxido de Fe e Si com Al, K, Mg e vestígios de Ti
3B	Z1	47.25	3.58	27															Quartzo
	Z2	43.15	10.16	13.83		4.65		2.79		9.58	1.13								Biotite (Ti)
	Z3	24.64	1.91	1.12			0.6					11.07		12.58	24.35	9.54	3.76	0.81	Fosfato de Ce, La e Nd com Th e U
	Z4	40.64	17.24	11.63						11.34		1.61							Óxido de Al, Fe e Si com vestígios de P
	Z5	26.83	0.69	0.36					3.55	31.27	30.84								Ilmenite
4B	Z1	35.1	1.48	13.15									37.5						Zircão
4C	Z1	24.34	1.87	0.73			0.57					10.59		11.14	22.57	8.97	2.63	0.68	Fosfato de Ce, La e Nd com Th e U
4D	Z1	28.02	9.8	16.38		8.93		3.75		20.74	2.27								Biotite (Ti)
	Z2	25.5	2.64	0.66					3.74	28.76	29.05								Ilmenite
5A	Z1	28.79	0.64	14.61									43.7						Zircão
5B	Z1	37.01	1.74	11.51						3.82			32.95						Zircão
6A	Z1	28.91	1.96	0.87			0.56					11.42		10.86	21.82	8.63	2.28		Monazite com Th
	Z1	25.47	2.56	3.11			1.16			0.72		4.92					42.2	6.36	Fosfato de Th e U
6C	Z2	39.38	8.4	4.14						21.74		1.59							Óxido de Fe com Al, Si e vestígios de Ti

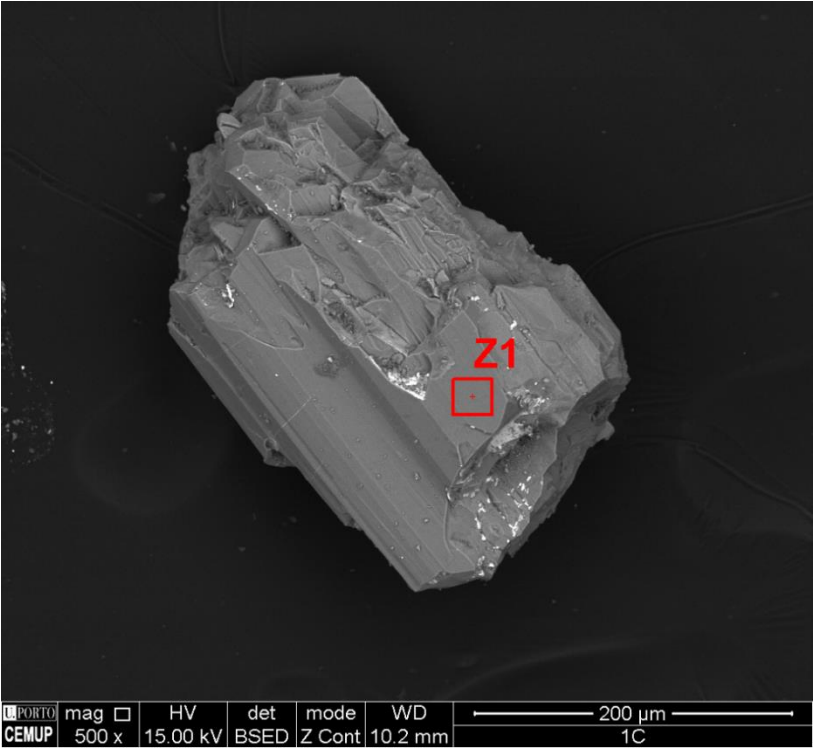


Figura 44 - Imagem do grão 1C obtida com o microscópio eletrónico de varrimento com localização do sítio onde foi efetuado o espectro Z1 correspondente a biotite

Label A: CEMUP 15 keV 1C Z1

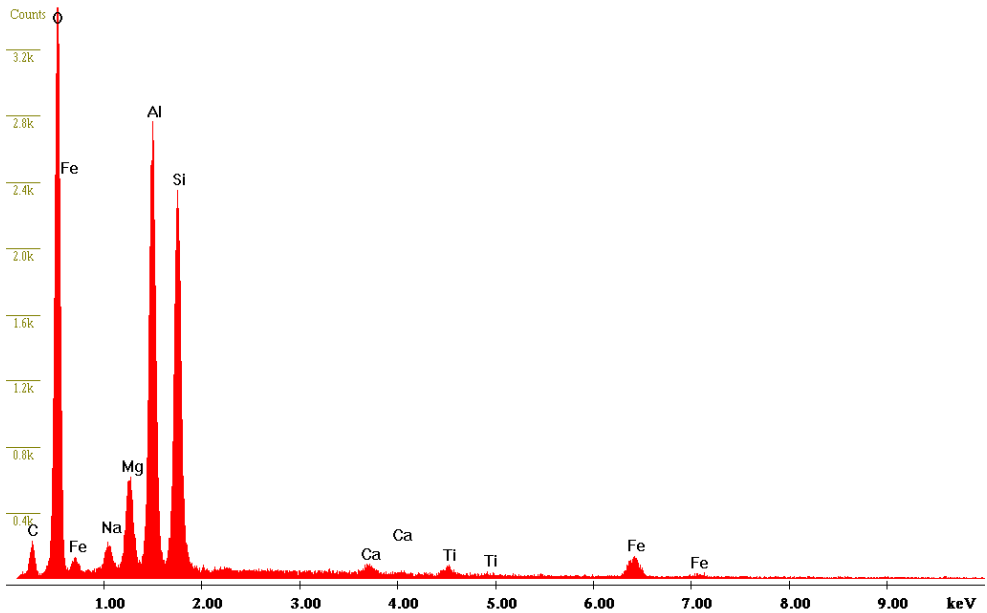


Figura 45 – Espectro EDS Z1 da biotite identificada no grão 1C

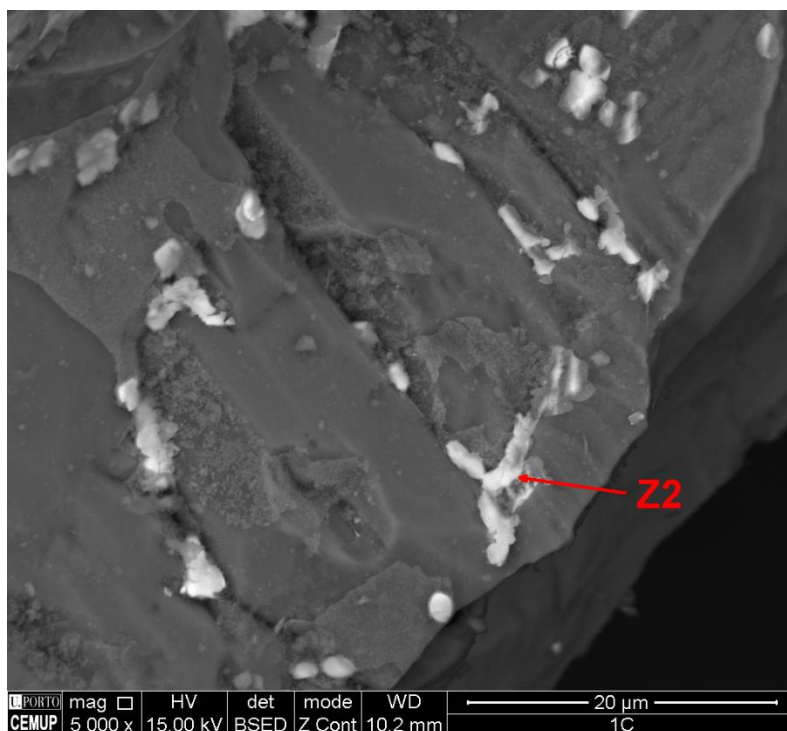


Figura 46 - Imagem do grão 1C obtida com o microscópio eletrónico de varrimento com pormenor para o local onde foi realizado o espectro Z2

Label A: CEMUP 15 keV 1C Z2

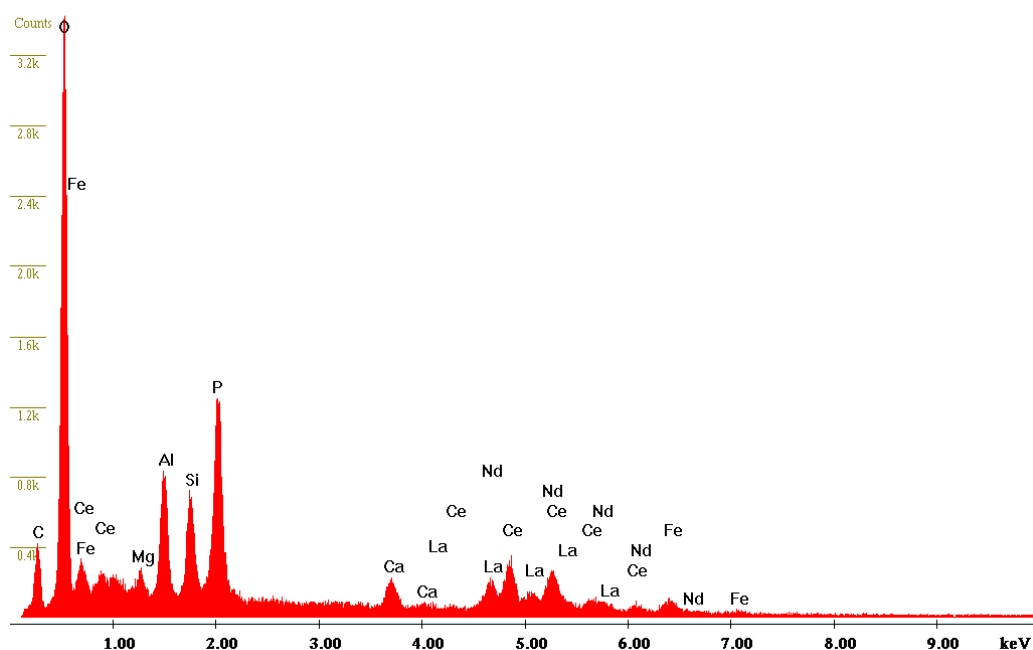


Figura 47 – Espectro EDS Z2 do fosfato de Ce, La e Nd identificado no grão 1C

5.3.3. Espectroscopia Raman (amostra B₂)

Na espectroscopia Raman foram observados grãos com densidade superior a 3.3 e granulometria compreendida entre 180μm e 90μm da amostra B₂. Estes não tinham sido separados com um íman manual.

Encontraram-se bastantes **zircões** e **magnetite**, bem como alguma **ilmenite**, **monazite** e **apatite**, e um grão de quartzo (provavelmente tratar-se-ia de um grão misto, daí ter passado na separação). A identificação destes minerais foi feita através da comparação dos espectros obtidos (figuras 48 - 52) com uma base de dados mundial.

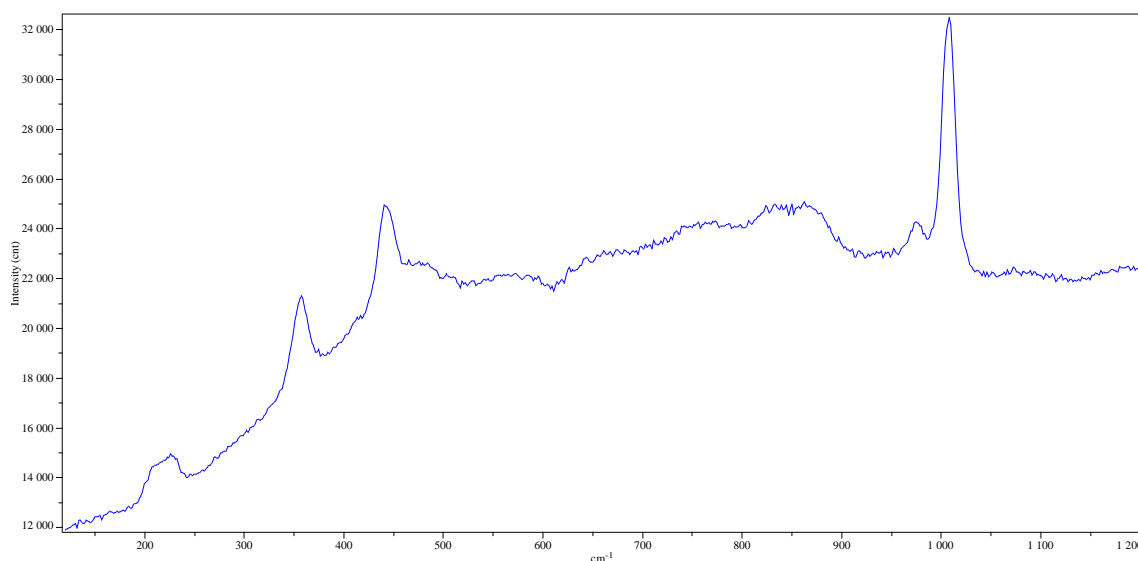


Figura 48 - Espectro representativo de zircão obtido por espectroscopia Raman

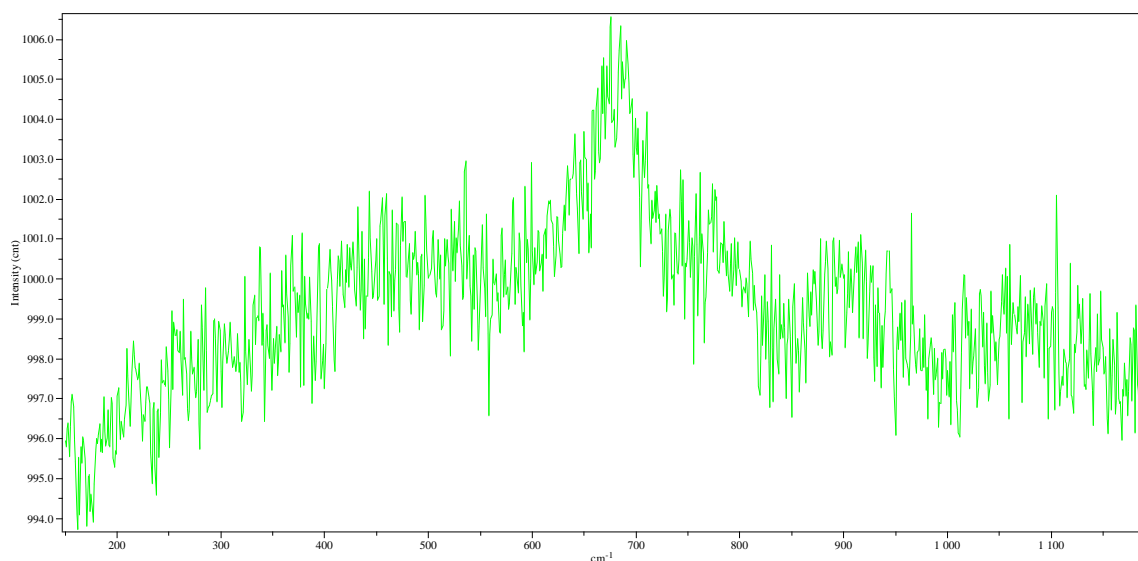


Figura 49 - Espectro representativo de magnetite obtido por espectroscopia Raman

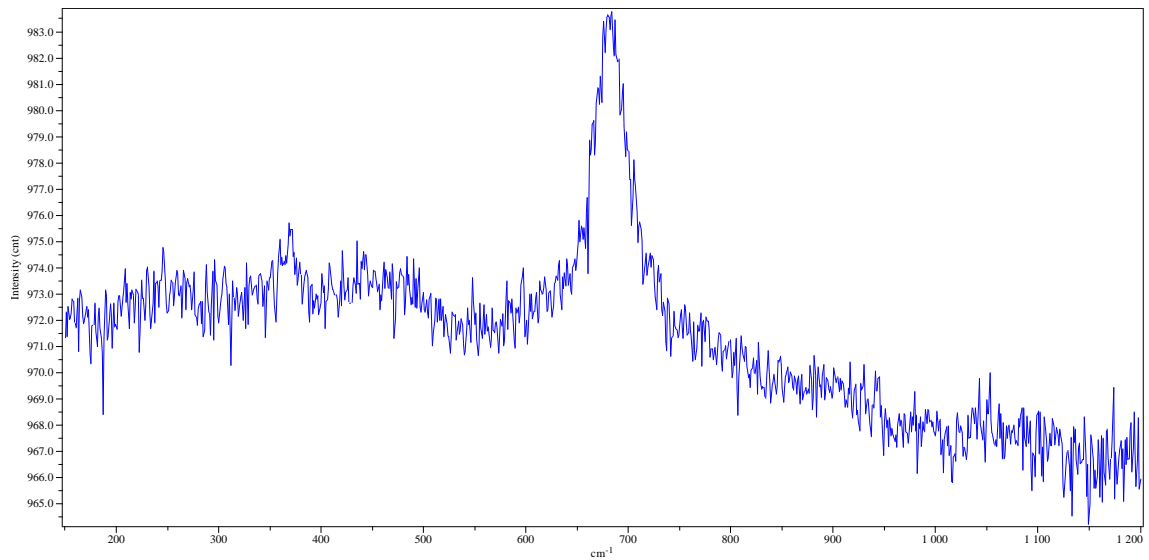


Figura 50 - Espectro representativo de ilmenite obtido por espectroscopia Raman

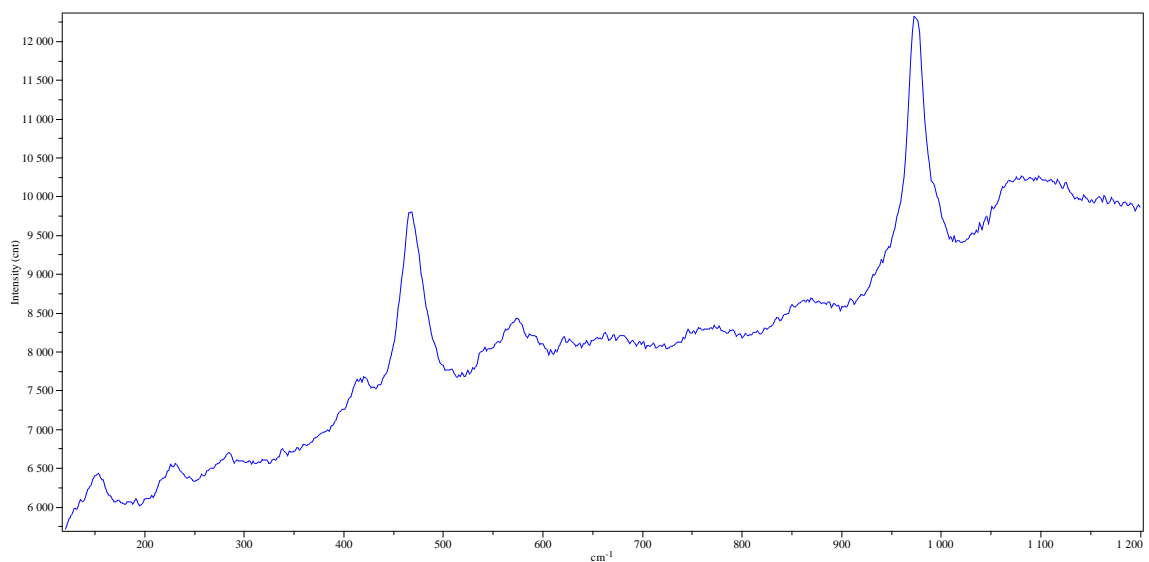


Figura 51 - Espectro representativo de monazite obtido por espectroscopia Raman

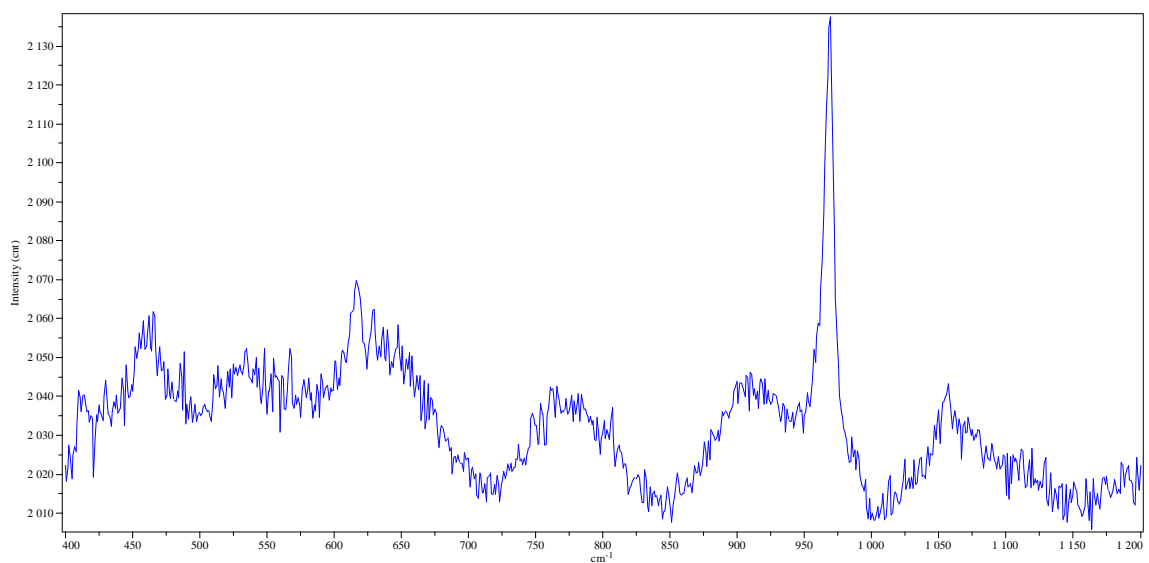


Figura 52 - Espectro representativo de apatite obtido por espectroscopia Raman

6.Considerações finais

O saibro granítico estudado é resultado da meteorização do granito de Felgueiras. Este corresponde a um granodiorito biotítico porfiróide com matriz de grão médio e megacristais de feldspato potássico. É sinorogénico e está espacialmente associado ao cisalhamento dúctil Vigo-Régua. Foi escolhido por apresentar teores em terras raras mais elevados que outros granitos do norte de Portugal.

Os minerais foram separados e analisados para identificar os eventuais portadores de TR. Ao serem observados à lupa, verificou-se que eram na sua maioria grãos mistos, isto é constituídos por mais do que um mineral, e com forma irregular. A sua cor é variada. Foram identificados facilmente grãos de zircão, pela sua forma característica (prismática e bipiramidal), magnetite, ilmenite, apatite e biotite (misto).

Ao microscópio eletrónico de varrimento, foram analisados: monazite (fosfato de Ce, La e Nd); fosfatos de Ce, La e Nd com Th e U; fosfatos de Th e U; ilmenite; zircão biotite e óxidos de ferro, em geral em grãos mistos. A ilmenite tem sempre um pouco de manganês associado ao titânio. A biotite apresenta também titânio, o que origina óxidos deste elemento quando alterada. Há fosfatos de TR a cobrir minerais anteriores, normalmente biotite, o que sugere que estes serão secundários, isto é, terão sido formados posteriormente (ao que tudo indica associados aos processos de meteorização). Assim, TR que estariam na rocha-mãe terão sido, em parte, remobilizados pela água e depois reprecipitados como minerais secundários supergénicos.

Através de espectroscopia Raman foi ainda possível identificar os seguintes minerais: zircão, magnetite, ilmenite, apatite e monazite.

Os resultados das análises litogeoquímicas mostram que no saibro granítico há um enriquecimento em terras raras leves relativamente às terras raras pesadas em comparação com a rocha original.

Comparando os resultados obtidos com os da composição média da crosta continental superior, verifica-se que tanto o granito de Felgueiras como o saibro apresentam teores mais elevados em termos de terras raras leves, ao contrário das terras raras pesadas.

Contudo, os teores do granito e do saibro são muito semelhantes, o que leva a concluir que o clima a que o maciço terá estado sujeito terá sido pouco agressivo, nem muito quente nem muito húmido, e que portanto, o papel da meteorização química na concentração de elementos de terras raras não terá sido eficaz no exemplo estudado.

Referências bibliográficas

ANDRADE, M., NORONHA, F., ROCHA, A., 1986. Carta geológica de Portugal na escala 1/50.000 da folha 9B (Guimarães). Serviços geológicos de Portugal, Lisboa.

ARTHAUD, F. & MATTE, Ph., 1975. Les décrochements tardi-hercyniens du SudOuest de l'Europe. Geometrie et essai de reconstruction des condicions de la deformation. Tectonophysics, 25 (1/2): 139-171 pp.

BLATT, H., MIDDLETON, G., MURRAY, R., 1972, Origin of sedimentary rocks. 634 pp. Prentice-Hall, New Jersey.

CANO, V. G. & MÁRQUEZ, J. O., 2014. Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones. 16 pp.

CASTOR, S. B. & HEDRICK, J. B., 2006. Rare earth elements. In: Kogel, J. Ed. Industrial minerals & rocks: commodities, markets and uses, 769-792 pp. Society for Mining, metallurgy and exploration.

CLAPPER, J. R., 2013. Statement for the record - Worldwide Threat ACESSment of the US Intelligence Community. Senate Select Committee on Intelligence, 30 pp.

COM (Comissão Europeia), 2014. Comunicação da comissão ao parlamento europeu, ao conselho, ao comité económico e social europeu e ao comité das regiões - Sobre a revisão da lista de matérias-primas essenciais para a UE e a implementação da Iniciativa Matérias-Primas, 7 pp.

CULLITY, B. D., 1956. Elements of X-ray diffraction. 514 pp., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts.

DIAS, G., 2001. Fontes de granitóides hercínicos da Zona Centro-Ibérica (Norte de Portugal): evidências isotópicas (Sr, Nd). Memórias Acad. Ciências Lisboa, tomo XXXIX, 121-143 pp.

DIAS, G., LETERRIER, J., BERTRAND, J. M., 1997. Geocronologia U-Pb de granitóides tardi-hercínicos da região de Braga-Vieira do Minho (Norte de Portugal). I Congresso Ibérico de geoquímica e VII Congresso de geoquímica de Espanha, Soria, Espanha, 535-542 pp.

DIAS, G., LETERRIER, J., MENDES, A., SIMÕES, P. P., BERTRAND, J. M., 1998. U-Pb zircon and monazite geochronology of post-collisional Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). Lithos, 45: 349-369 pp.

DIAS, G., NORONHA, F., ALMEIDA, A., SIMÕES, P. P., MARTINS, H. C. B., FERREIRA, N., 2010. Geocronologia e petrogénese do plutonismo tardi-Varisco (NW de Portugal): Síntese e inferências sobre os processos de acreção e reciclagem crustal na Zona Centro-Ibérica. In: Coteló Neiva, J. M., Ribeiro, A., Victor, M., Noronha, F.,

Ramalho, M., Eds. Ciências Geológicas, Ensino, Investigação e sua história, Volume 1, Geologia Clássica, 679 pp. Associação Portuguesa de Geólogos.

DIEZ BALDA, M. A., VEGAS, R., GONZALEZ LODEIRO, F., 1990. Structure of autochthonous sequences of Central Iberian Zone. In: Dallmeyer, R. D. & Martinez Garcia, Eds. Pre-Mesozoic geology of Iberia. Springer-Verlag, Berlin, 172-188 pp.

DOE (U. S. Department of Energy), 2012. Critical Materials Strategy, 190 pp.

ELSNER, H., 2010. Acessment Manual - Heavy Minerals of Economic Importance. 218 pp. BGR.

EVENSEN, N. M., HAMILTON, P. J., O'NIONS, R. K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1199-1212 pp.

FERREIRA, N., IGLESIAS, M., NORONHA, F., PEREIRA, E., RIBEIRO, A., RIBEIRO, M. L., 1987. Granitóides da Zona Centro Ibérica e seu enquadramento geodinâmico. In: Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J. C., López Plaza, M. and Rodriguez Alonso, M. D., Eds. *Geologia de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, 37-51pp. Ed. Rueda, Madrid.

FOLEY, N., AYUSO, R., HUBBARD, B., BERN, C., SHAH, A., 2015. Geochemical and mineralogical characteristics of REE in granite-derived regolith of the Southeastern United States. In: *Mineral resources in a sustainable world. Proceedings of the 13th Biennial SGA Meeting*, Vol. 2, 725-729 pp.

HAMPEL, C. A. & HAWLEY, G. C., 1973. *The encyclopedia of chemistry*. 3rd Ed., 1182 pp. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

HUMPHRIES, M., 2012. Rare earth elements: the global supply chain, Congressional Research Service, 27 pp.

JULIVERT, M., FONTBOTE, J., RIBEIRO, A., CONDE, L., 1974. *Memória explicativa del mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*, escala 1:1.000.000. 113pp. Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

LAGARDE, J. L., CAPDEVILA, R., FOURCADE, S., 1992. Granites et collision continentale: l'exemple des granitoides carbonifères dans la chaîne hercynienne ouest-européene. *Bull. Soc. Géol. France*, 163: 597-610 pp.

LLANA-FUNEZ, S. & MARCOS, A., 2000. The Malpica-Lamego line: a major crustal scale shear zone in the Variscan belt of Iberia. *Journal of Strutural Geology*, 23 (6/7): 1015-1030 pp.

LOTZE, F., 1945. Zur gliederung der varisziden der Iberischen Meseta. *Geotech, Forsch*, 78-92 pp.

MATTE, P. & RIBEIRO, A., 1975. *Forme et orientation de l'ellipsoide de déformation dans la virgation hercynienne de Galice. Relations avec le plissement et*

hypothèses sur la genèse de l'arc Ibéro-Armoricain. C.R. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, Sér. D, Sciences naturelles, 280 (25): 2825-2828.

MEIRELES, C., CASTRO, P., PEREIRA, E., 1997. Novos dados litostratigráficos, estruturais e metamórficos do Paleozóico da região de Braga. Actas da XIV Reunião de geologia do Oeste Peninsular, Vila Real, Portugal, 301-304 pp.

MIALL, L. M., 1961. A new dictionary of chemistry. 3rd Ed., 593 pp. Longmans Green & Co. Ltd., London.

MONTENEGRO DE ANDRADE, M., SODRÉ BORGES, F., NORONHA, F., 1985. Livro-Guia das excursões a realizar em Portugal, 23pp. Museu e laboratório mineralógico e geológico da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

NESBITT, H. W., 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. Nature, 279: 206-210 pp.

NORONHA, F., FERREIRA, N., MARQUES DE SÁ, C., 2006. Rochas granitóides: caracterização petrológica e geoquímica. In: Pereira, E., coord., Carta Geológica de Portugal, na escala 1/200.000 Notícia Explicativa da folha 2, 49-68 pp. Publ. IGM/INETI, Lisboa.

NORONHA, F., RAMOS, J. M. F., REBELO, J. A., RIBEIRO, A., RIBEIRO, M. L., 1979, Essai de corrélation des phases de déformation hercynienne dans le Nord-Ouest Péninsulaire. Bol. Soc. Geol. Portugal, 21: 227-237 pp.

NORONHA, F., RAMOS, J.M.F., REBELO, J.A., RIBEIRO, A., RIBEIRO, M^aJ., 1981. Essai de corrélation des phases de déformation hercyniennes dans les Nord-Oues péninsulaire. Leidse geologische mededelingen, 52 (1): 87-91.

OLIVEIRA, J.T., PEREIRA, E., RAMALHO, M., ANTUNES, M.T. & MONTEIRO, J.H., 1992. Folha Norte na escala 1/500.000 da Carta Geológica de Portugal. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.

PARFENOFF, A., POMEROL, C., TOURENQ, J., 1970. Les minéraux en grains – Méthodes d'étude et détermination. Masson, Paris, 573 pp.

PEREIRA, E.(coord.), 1992. Carta geológica de Portugal na escala 1/200.000. Notícia explicativa da folha 1. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 83 pp.

PEREIRA, E., RIBEIRO, A. & MEIRELES, C., 1993. Cisalhamentos variscos e controlo das mineralizações de Sn-W, Au e U na Zona Centro-Ibérica, em Portugal. Cuad. Lab. Xeol. de Laxe, 18: 89-119.

PINTO, M. S., 1985. Escala geocronológica de granitóides portugueses ante-mesozóicos – uma proposta. Memórias e Notícias, Publicações do Mus. Lab. Mineral. Geol. Universidade de Coimbra, 99: 157-166 pp.

PITCHER, W. S., 1987. Granites and yet more granites forty years on. Stuttgart. Geologische Rundschau, 76 (1): 51-79 pp.

RAGUIN, E., 1958. Géologie du granite. *Revue de géographie de Lyon*, 33 (4): 396-397 pp.

RANKAMA, K. & SAHAMA, T. G., 1954. *Geoquímica*. 862 pp. Aguilar, S. A. de Ediciones, Madrid.

REY, P., BURG, J. P., CASEY, M., 1997. The Scandinavian Caledonides and their relationship to the Variscan belt. In: Burg, J. P. & Ford, J. P., Eds. *Orogeny through time*. Geological Society special publication, 121: 179-200 pp.

RIBEIRO, A., 1974. *Contribuição à l'étude tectonique de Trás-os-Montes Oriental*. Texte: 168 pp.; Cartes hors texte. Serv. Geol. Portugal. Lisboa. Tese de doutoramento. *Memor. Serv. Geol. Portugal*, N.S., 24.

RIBEIRO, A., 2006. *Evolução Geodinâmica de Portugal*. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J., Eds. *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria*, 1-27 pp. Universidade de Évora, Évora.

RIBEIRO, A., IGLÉSIAS, M., RIBEIRO, M.L. & PEREIRA, E., 1983. *Modèle géodynamic des Hercynides Ibériques*. *Com. Serv. Geol. Portugal*, Lisboa, 69 (2): 291-293 pp.

RUDNICK, R. L. & GAO, S., 2003. Composition of the continental crust. *Treatise on Geochemistry*. Elsevier. Volume 3, 1-64 pp.

SIMÕES, P. P., 2000. *Instalação, geocronologia e petrogénese de granitóides biotíticos sintectónicos associados ao cisalhamento Vigo-Régua (ZCI, Norte de Portugal)*, 351 pp., Universidade do Minho, Braga (tese de doutoramento).

SMITH, W. E. & DENT, G., 2005. Introduction, basic theory and principles. In: Smith, W. E. & Dent, G. *Modern Raman spectroscopy – a practical approach*, 1-21 pp. John Wiley & sons, Ltd.

SOEN, O., 1970. Granite intrusion, folding and metamorphism in central northern Portugal. *Bol. Geol. Min., Madrid*, 81 (2/3): 271-298 pp.

STRECKEISEN, A., 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth Sci. Rev.*, 12: 1-33.

STRECKEISEN, A., 1979. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks. Recommendations and suggestions of the IUGS subcommission on the systematic of igneous rocks. *Geology*, 7: 331-335 pp.

U. S. DEPARTMENT OF DEFENSE, 2015. *Strategic and critical materials 2015 Report on Stockpile Requirements*, 291 pp.

USGS (U. S. Geological Survey), 2014. *Mineral Commodity Summaries 2014*. U. S. Department of Interior, 196 pp.

WINTER, J. D., 2001. *An introduction to igneous and metamorphic petrology*, 697 pp. Prentice-Hall, New Jersey.

Webgrafia

European Comission.

https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_pt
(consultado no dia 03/08/2016)

LNEG

www.lneg.pt/servicos/139 (consultado no dia 09/09/2016)

www.lneg.pt/servicos/142 (consultado no dia 09/09/2016)

www.lneg.pt/servicos/215 (consultado no dia 09/09/2016)

Localização do concelho.

<http://professores.esfelgueiras.org/professores/geofelgueiras/localizacao%20do%20concelho.htm> (consultado no dia 28/06/2016)

Anexo I – Características eletromagnéticas de alguns minerais

(Tabela retirada de Parfenoff *et al.* (1970) com destaque para a monazite)

TABLEAU XI (suite)

MINÉRAUX	FRACTION $d > 3,3$												
	Magnétisme												
	Aimant naturel	attirable à l'aimant ventouse Ugine						non attirable à l'a. v. Ugine					
		(I = 50 kg)											
		Électro-aimant Frantz (pente et inclinaison 15°, fraction attirée dans un champ correspondant à ... Ampère)											
		0 A	0,1 A	0,2 A	0,3 A	0,4 A	0,5 A	0,6 A	0,8 A	1 A	A max.	Non attirable	
Mispickel													
Molybdénite													
Monazite													
Orpiment													
Or													
Oxydes de manganèse													
Péridots													
Platine													
Pyrite													
Pyrite oxydée													
Pyrochlore													
Pyromorphite													
Pyrrhotine													
Riebeckite													
Rutile													
Scheelite													
Sidérose													
Sphène													
Spinelles													
Spinelles chromifères													
Spinelles verts													
Staurolite													
Stibine													
Thorite													
Titanomagnétite													
Topaze													
Wolfram													
Xénotime													
Zircon													

Anexo II – Resultados obtidos na difração de raios-X

(O material utilizado foi a fração diamagnética a 1A separada com o Frantz Isodynamic)

Date: 01-02-2016 Time: 15:55:48 File: Prof.Noronha_dens-menor3,3_conc-amarelado

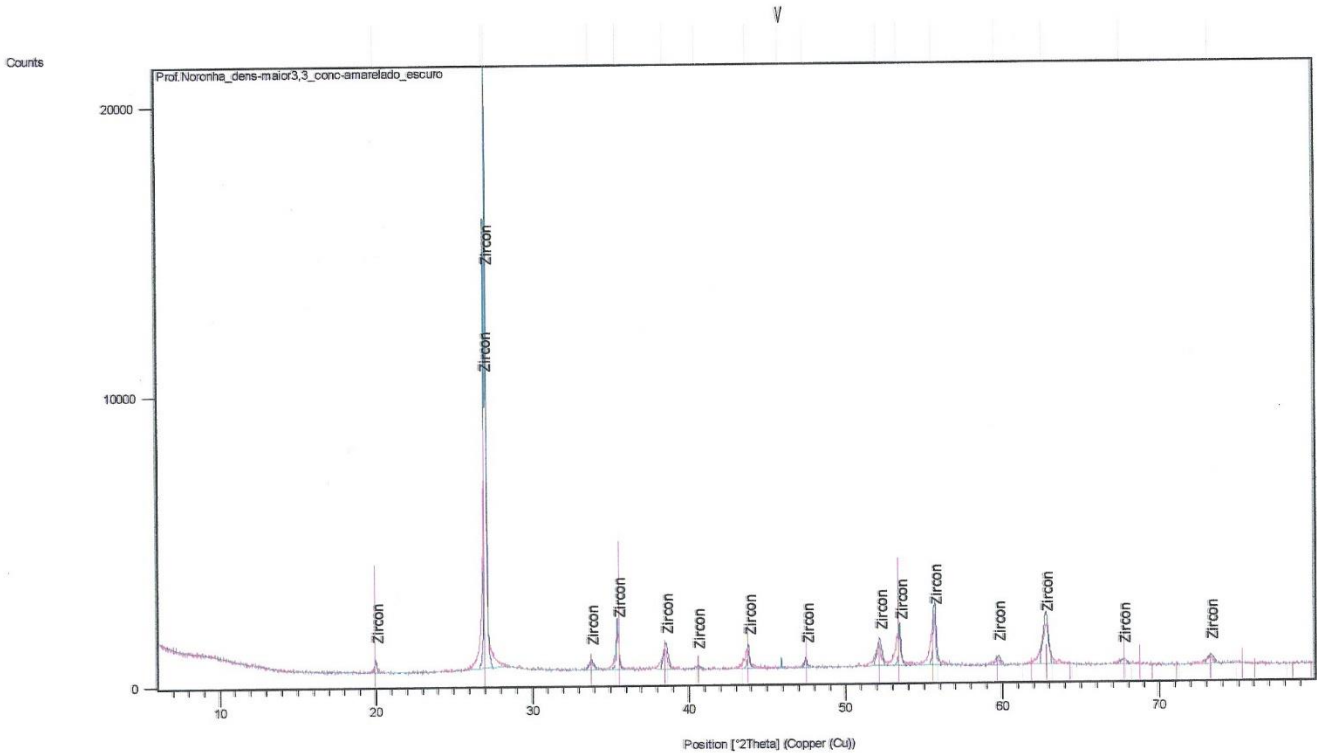
User: DRX

No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale F...	SemiQu...
1	<input checked="" type="checkbox"/>	01-085-0457	Quartz low	Si O2	61	0,854	-
2	<input checked="" type="checkbox"/>	01-076-0323	Rutile, syn	Ti O2	23	0,070	-
3	<input checked="" type="checkbox"/>	01-086-1347	Magnetite	Fe2.959 O4	19	0,019	-
4	<input checked="" type="checkbox"/>	00-039-1851	Acetamide, syn	C2 H5 N O	15	0,028	-

Date: 01-02-2016 Time: 16:42:05

File: Prof.Noronha_dens-maior3,3_conc-amarelado_escuro

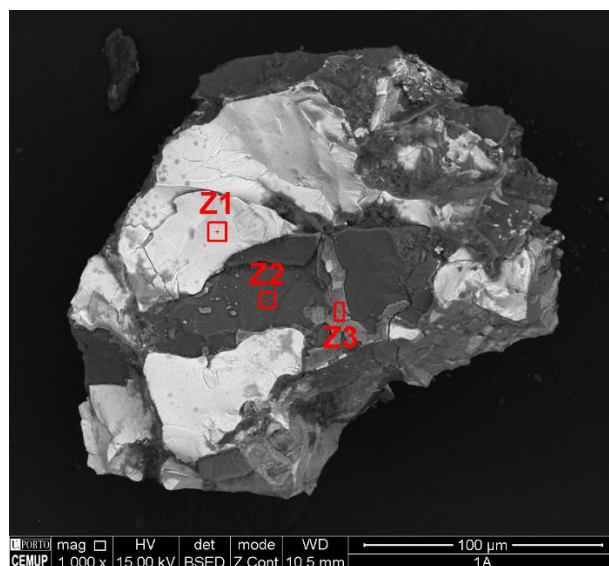
User: DRX



Anexo III – Resultados obtidos por microscopia eletrónica de varrimento

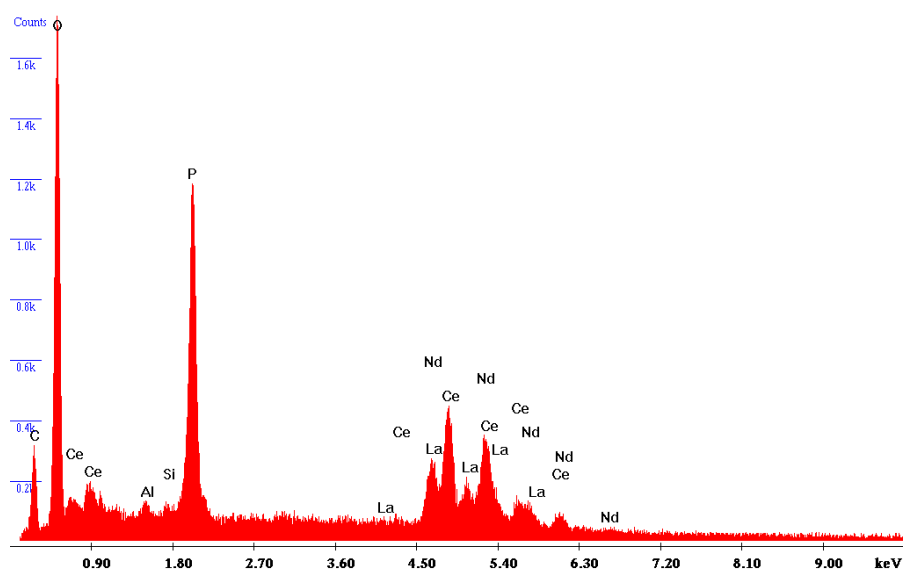
Grão 1A

Misto com monazite, quartzo e óxido de ferro



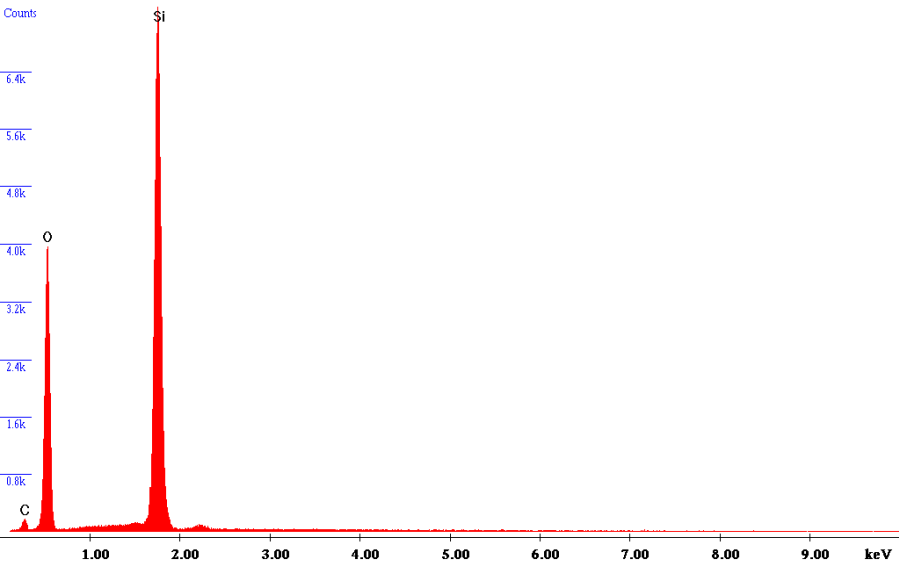
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\1A_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 1A Z1



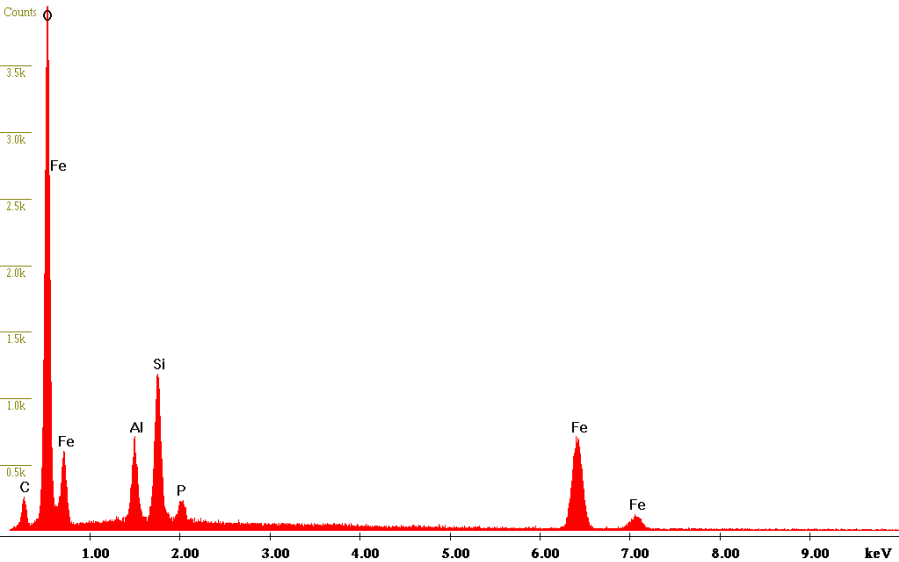
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\1A_Z2.spc

Label A: CEMUP 15 keV 1A Z2



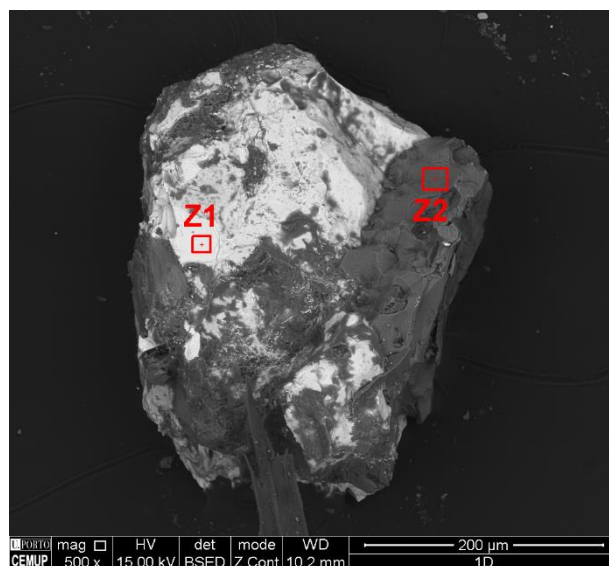
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\1A_Z3.spc

Label A: CEMUP 15 keV 1A Z3



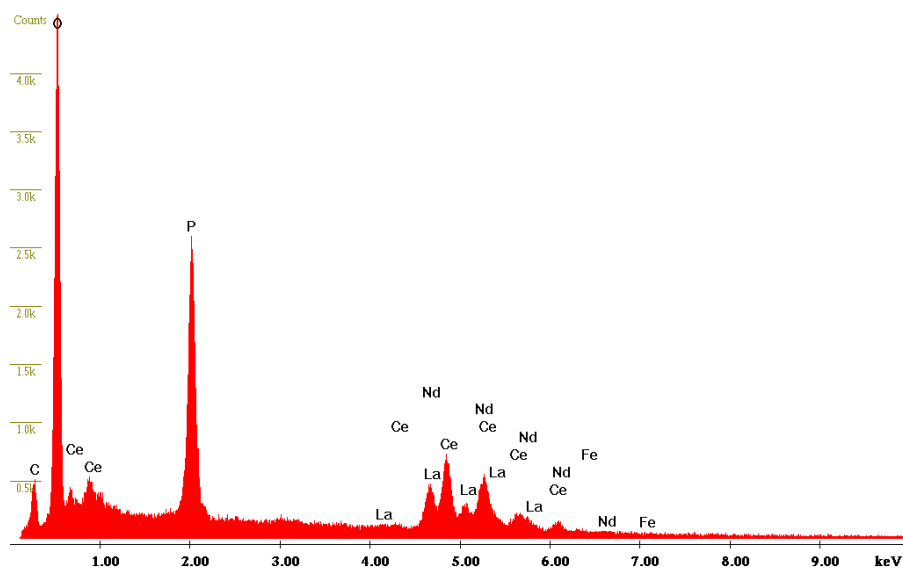
Grão 1D

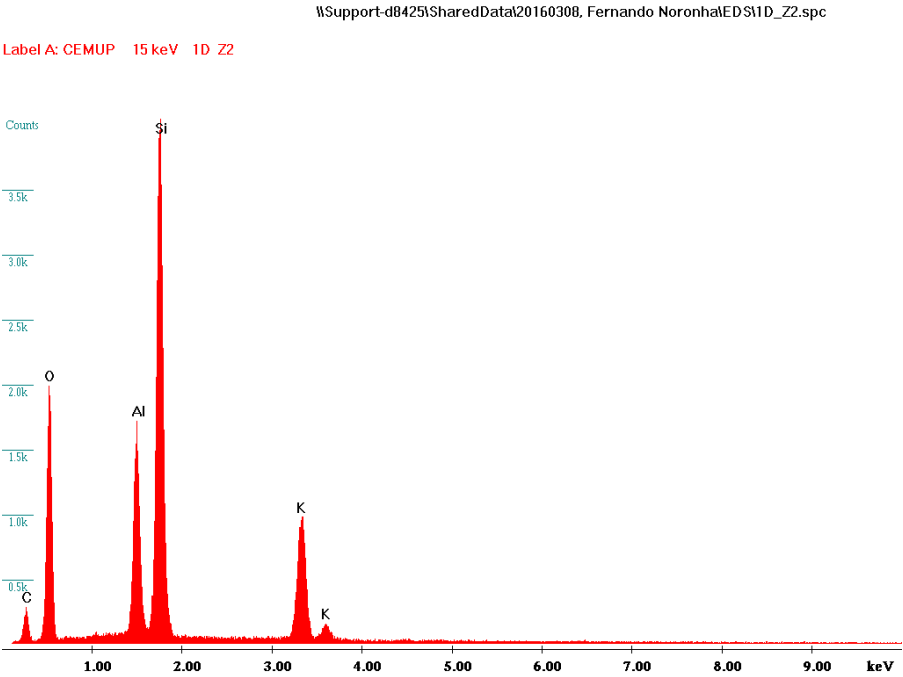
Misto com monazite e silicato de Al e K



\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\1D_Z1.spc

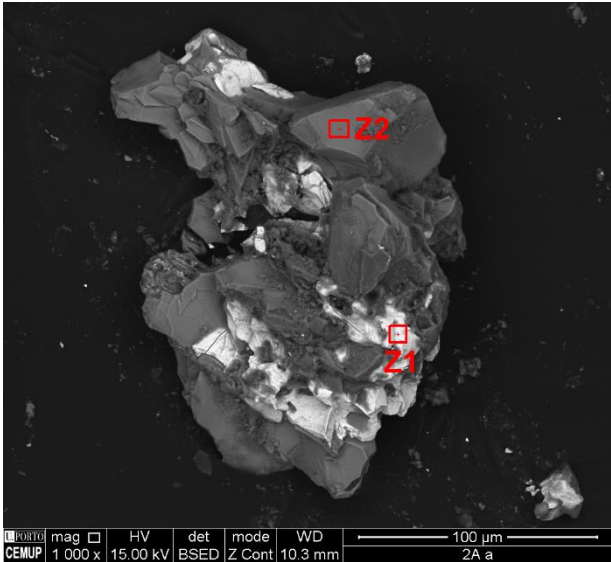
Label A: CEMUP 15 keV 1D Z1





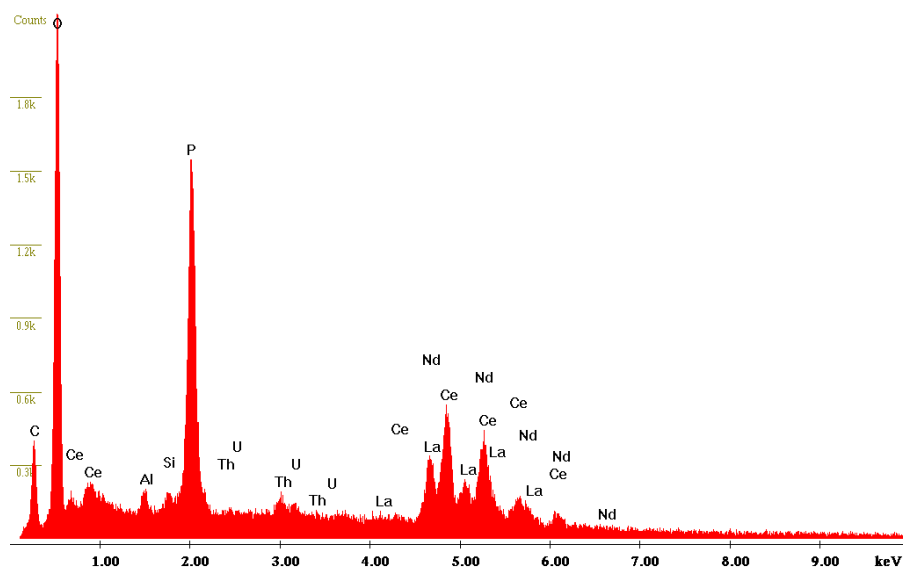
Grão 2A

Misto com fosfato de Ce e Si com Al, K, Mg e vestígios de Ti



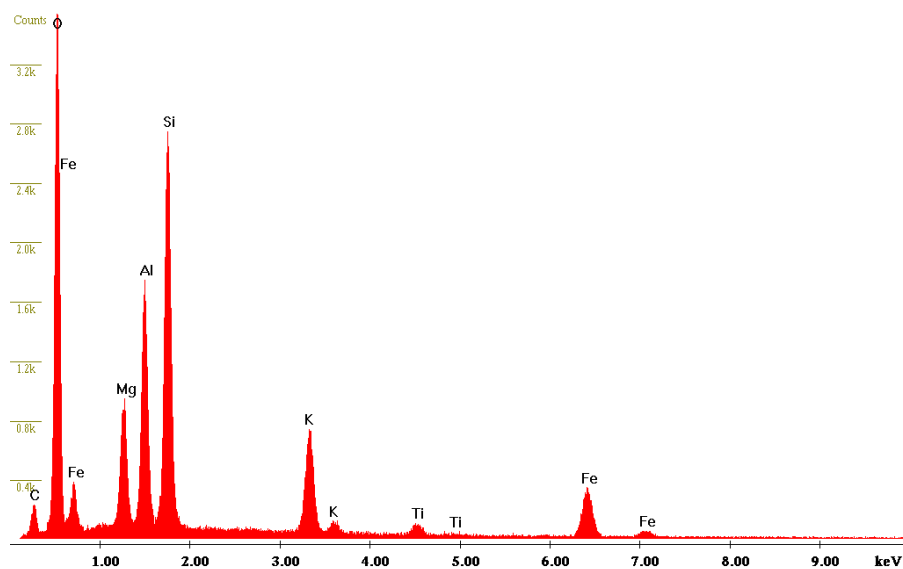
\\Support-d8425\SharedData\20160308, Fernando Noronha\EDS\2Aa_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 2Aa Z1



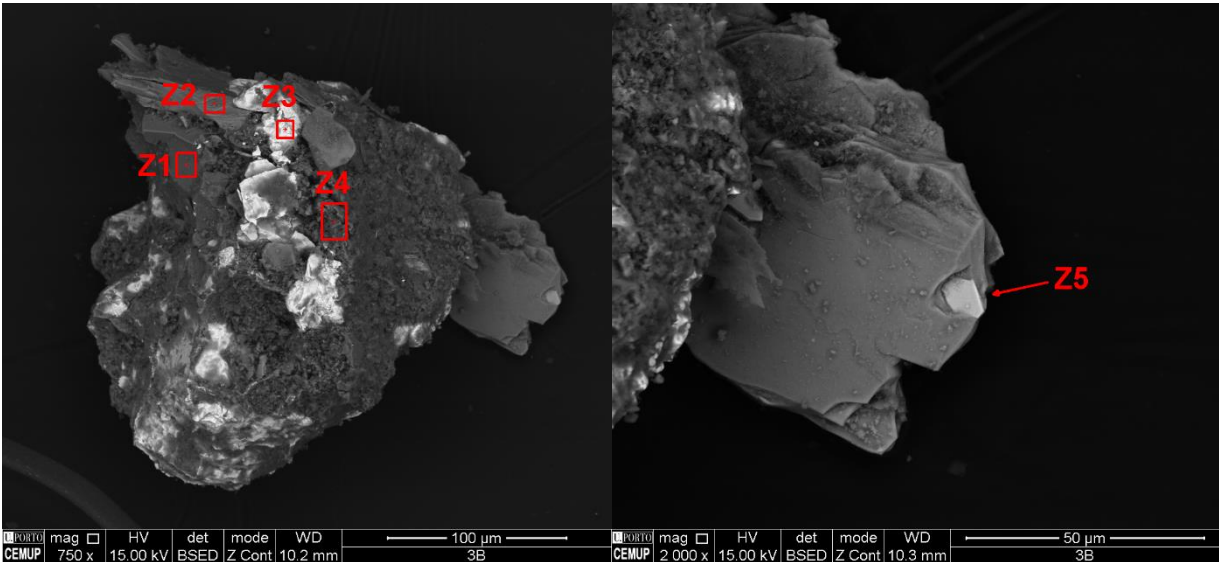
\\Support-d8425\SharedData\20160308, Fernando Noronha\EDS\2Aa_Z2.spc

Label A: CEMUP 15 keV 2Aa Z2



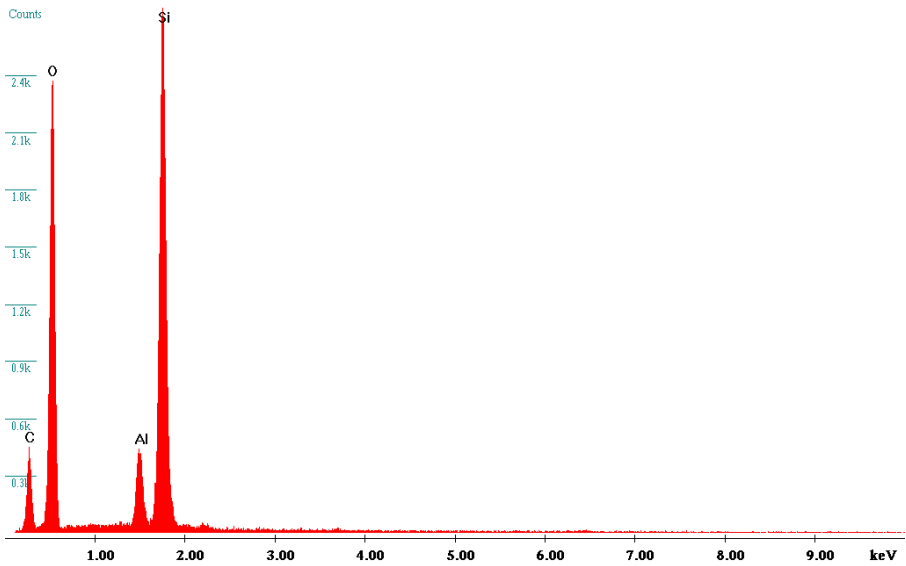
Grão 3B

Misto com quartzo; biotite com vestígios de Ti; fosfato de Ce, La e Nd com Th e U;
óxido de Al, Fe e Si com vestígios de P; e ilmenite



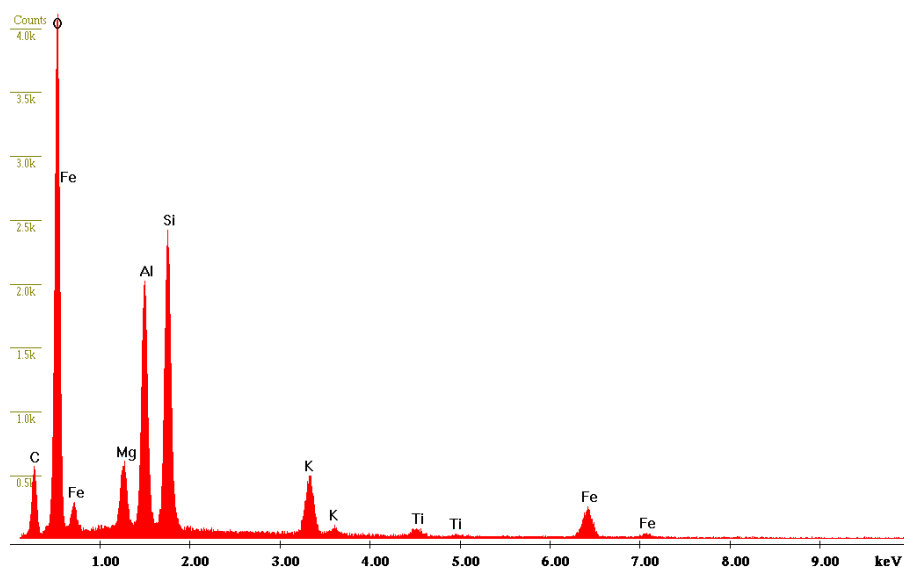
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\3B_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 3B Z1



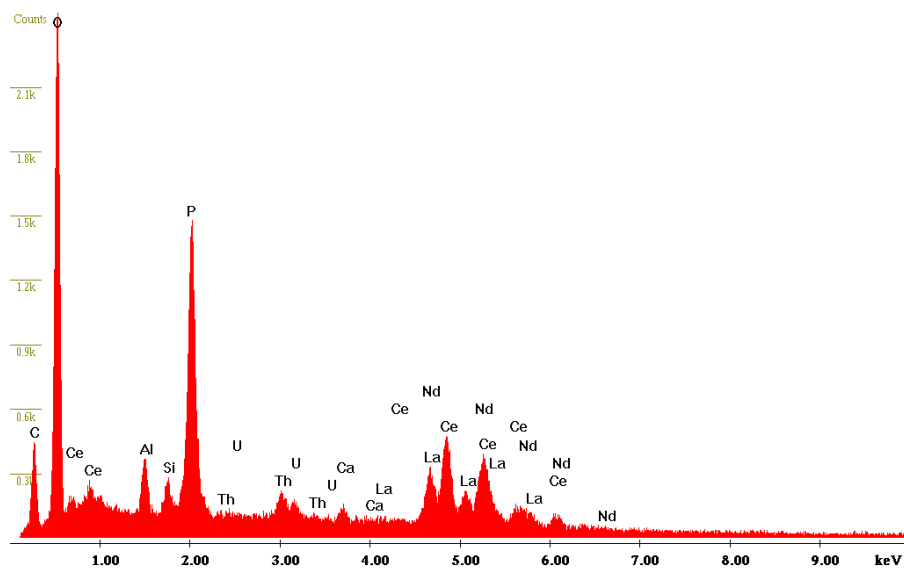
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\3B_Z2.spc

Label A: CEMUP 15 keV 3B Z2



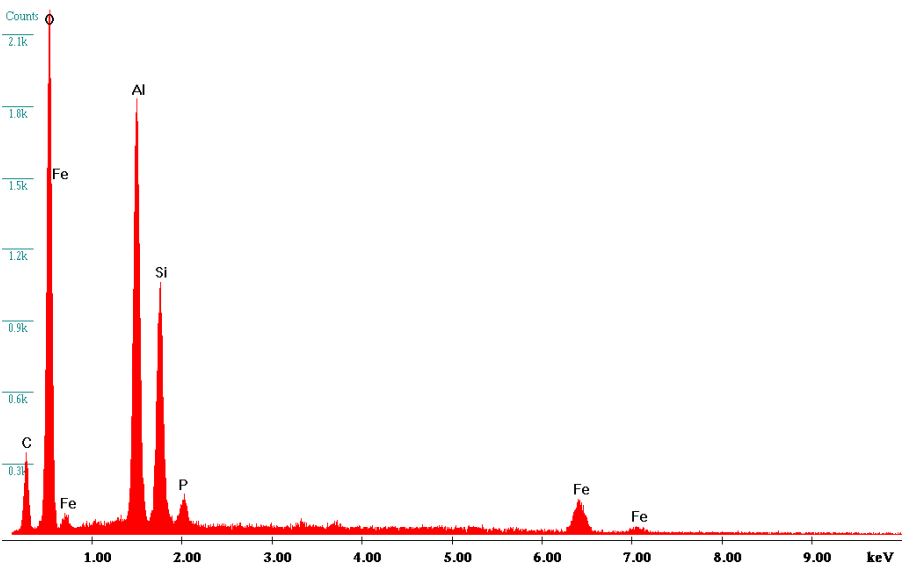
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\3B_Z3.spc

Label A: CEMUP 15 keV 3B Z3



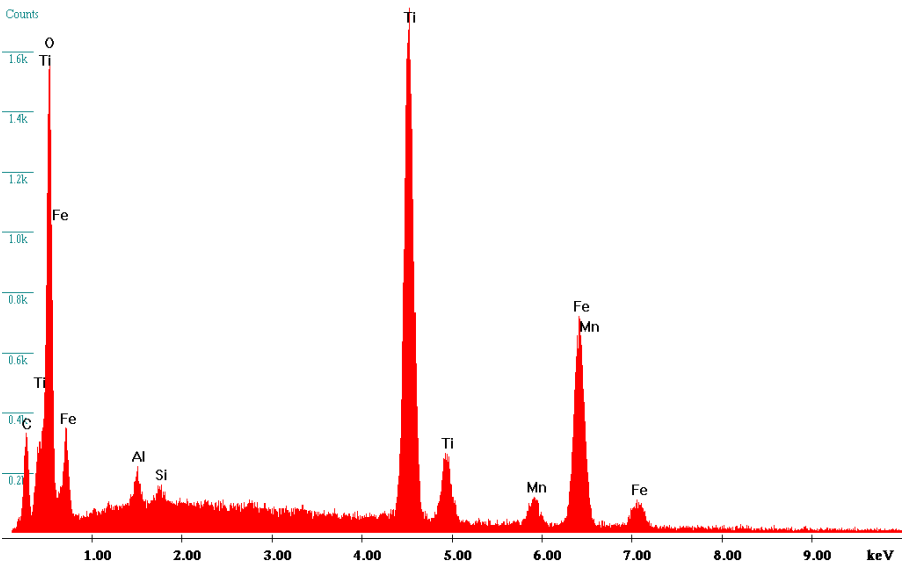
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308_Fernando Noronha\\EDS\\3B_Z4.spc

Label A: CEMUP 15 keV 3B Z4



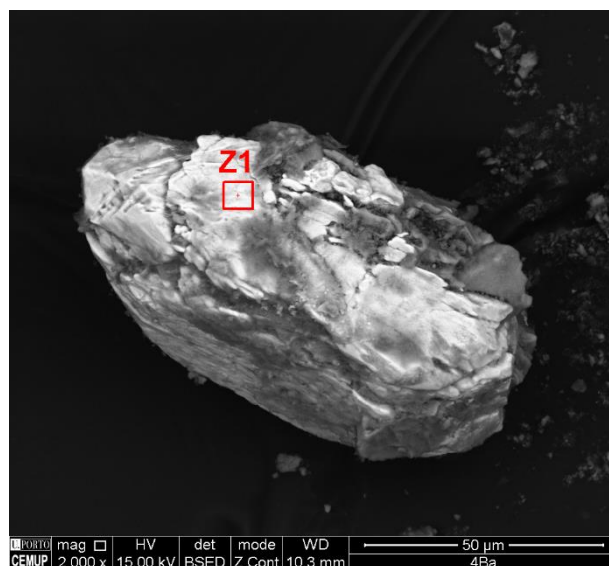
C:\\Documents and Settings\\user\\My Documents\\New Folder (3)\\3B_Z5.spc

Label A: CEMUP 15 keV 3B Z5



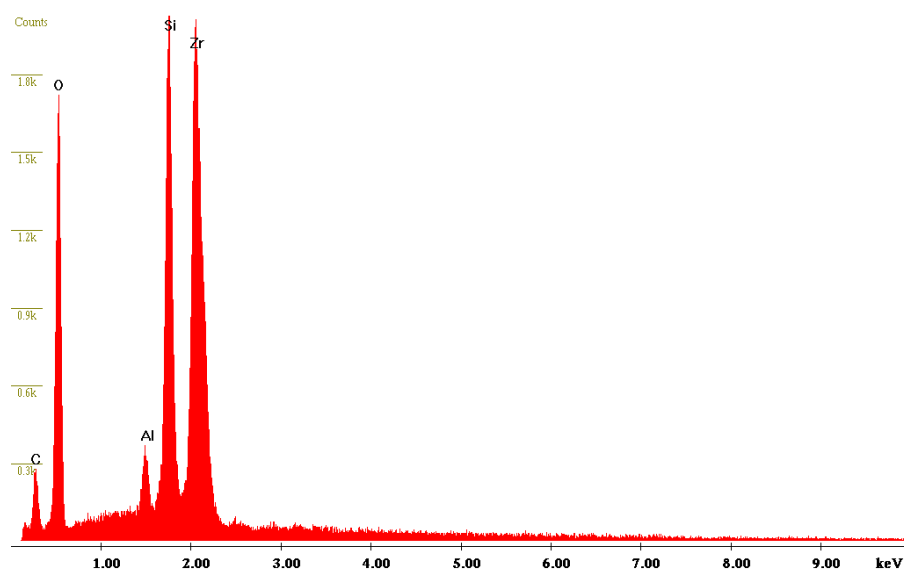
Grão 4B

Zircão



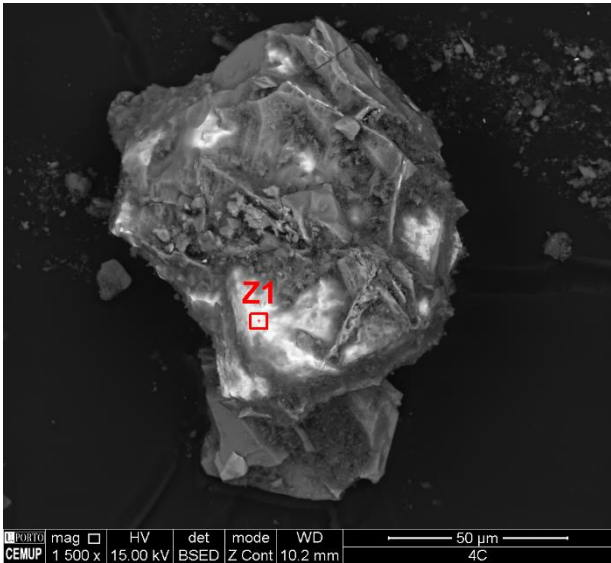
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\4Ba_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 4Ba Z1



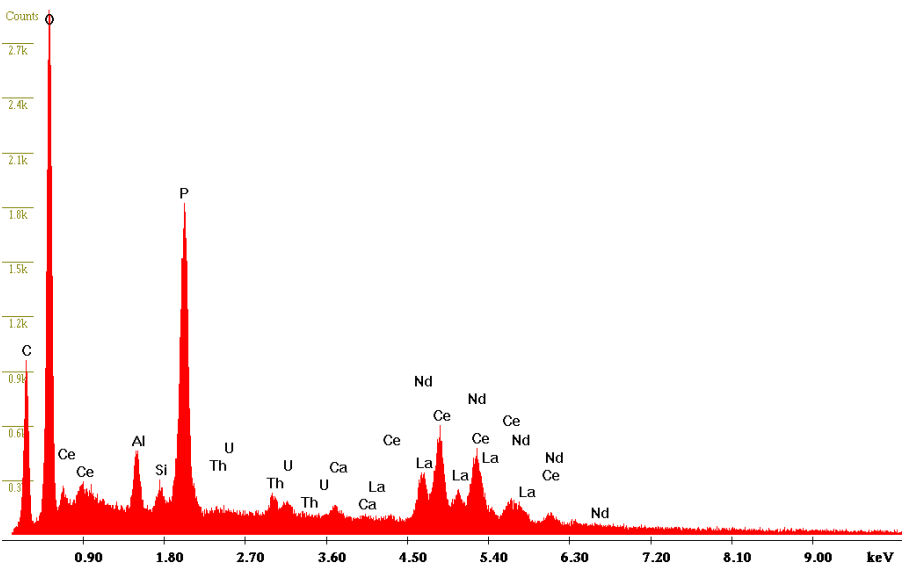
Grão 4C

Misto com fosfato de Ce, La e Nd com Th e U



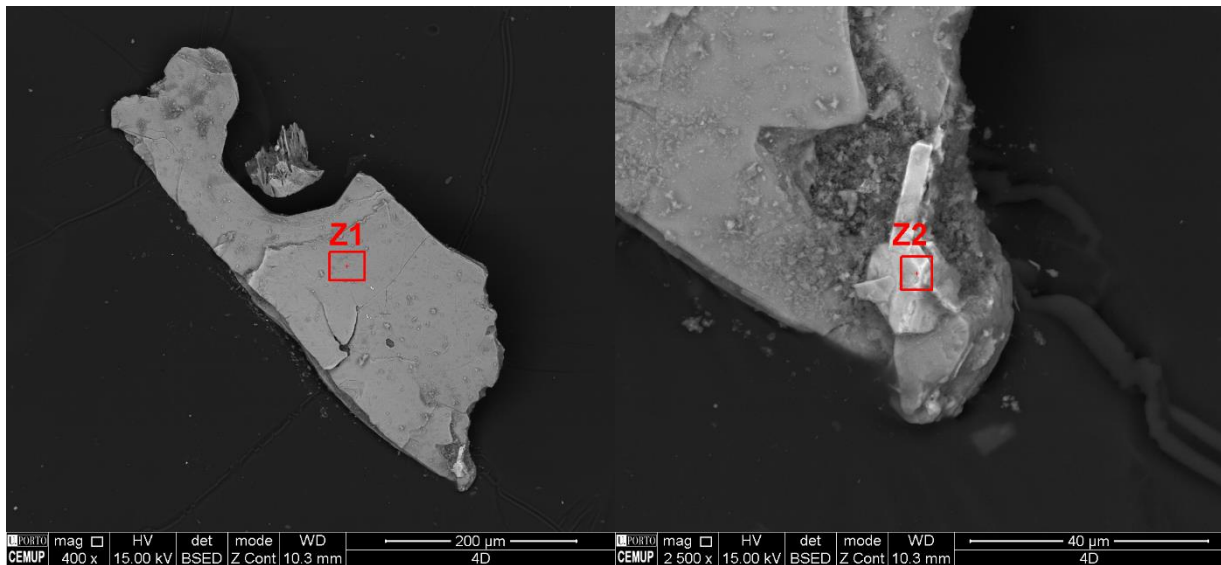
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\4C_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 4C Z1



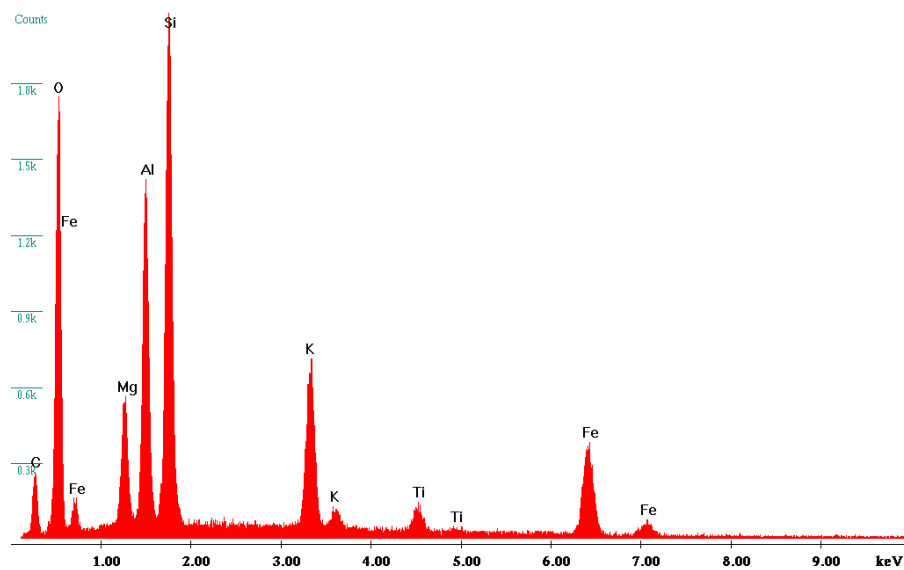
Grão 4D

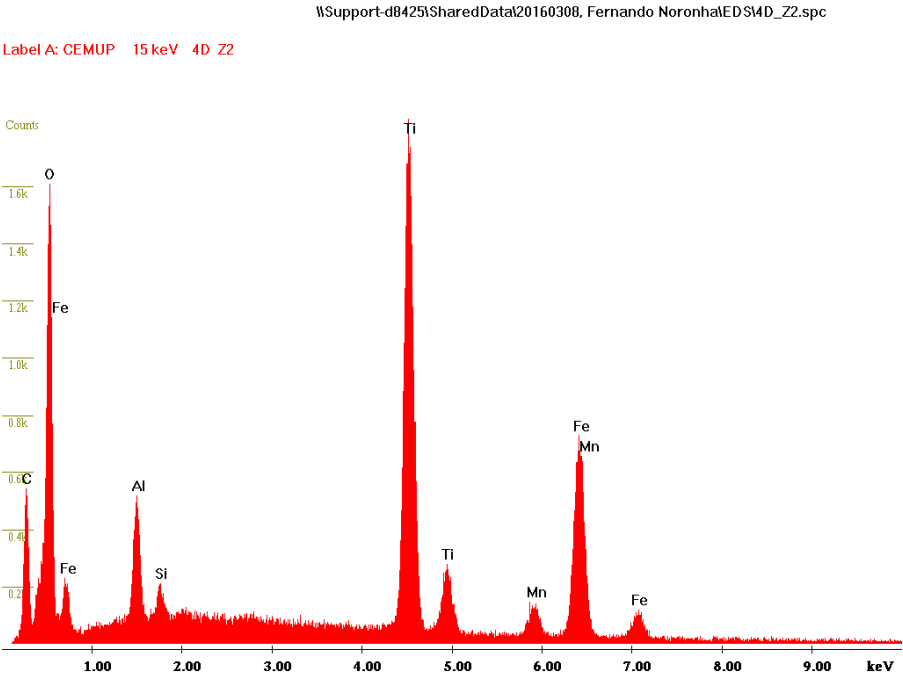
Biotite e ilmenite



\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\4D_Z1.spc

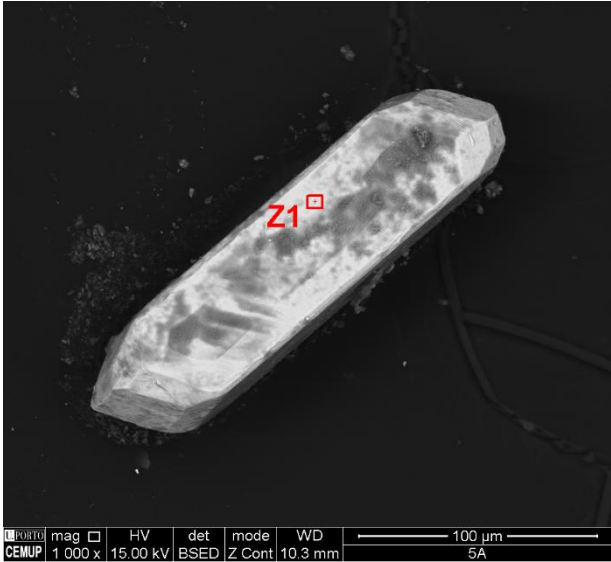
Label A: CEMUP 15 keV 4D Z1





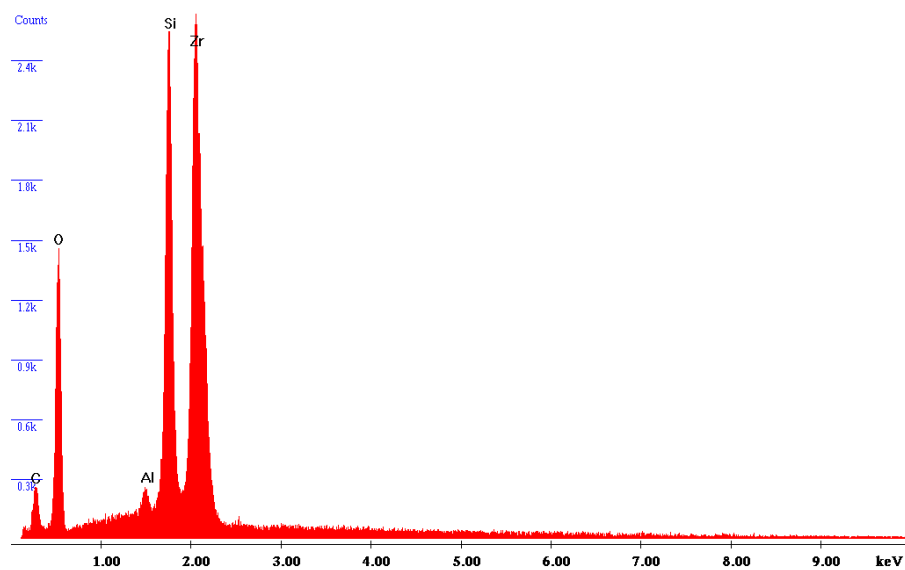
Grão 5A

Zircão



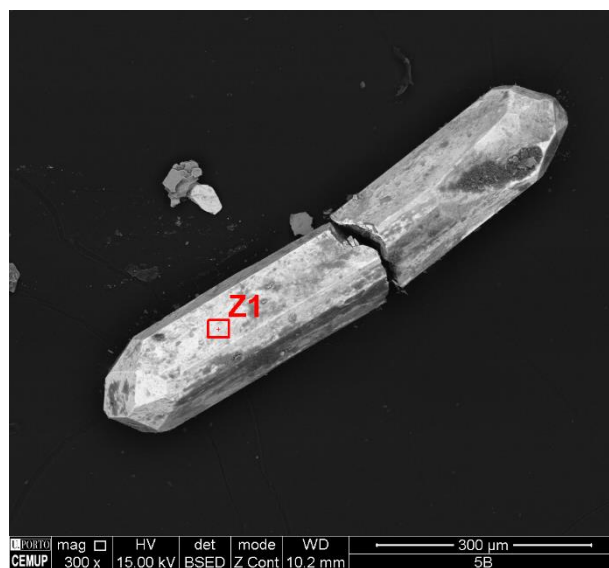
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\5A_Z1.spc

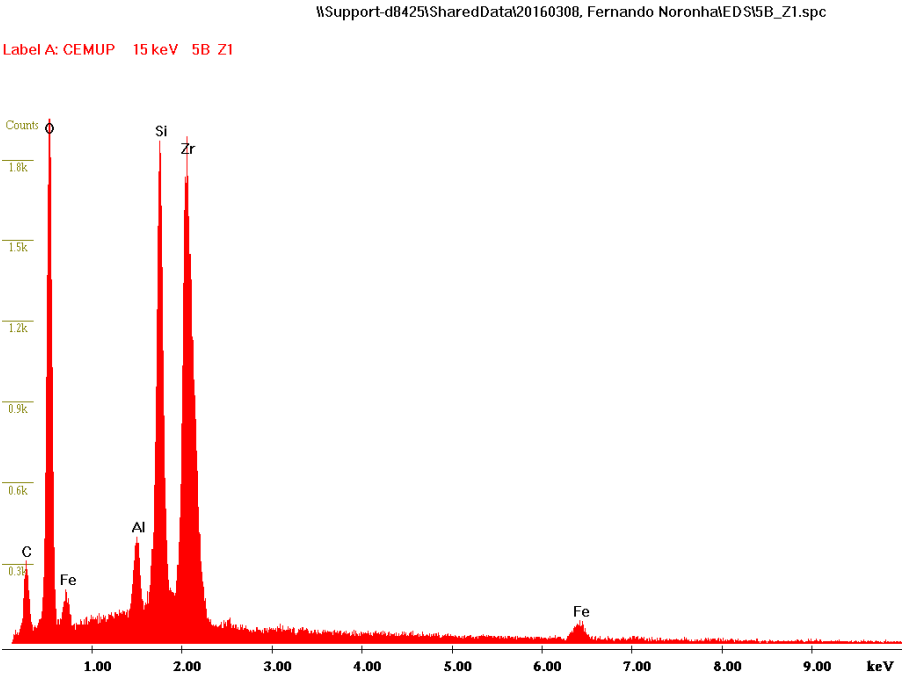
Label A: CEMUP 15 keV 5A Z1



Grão 5B

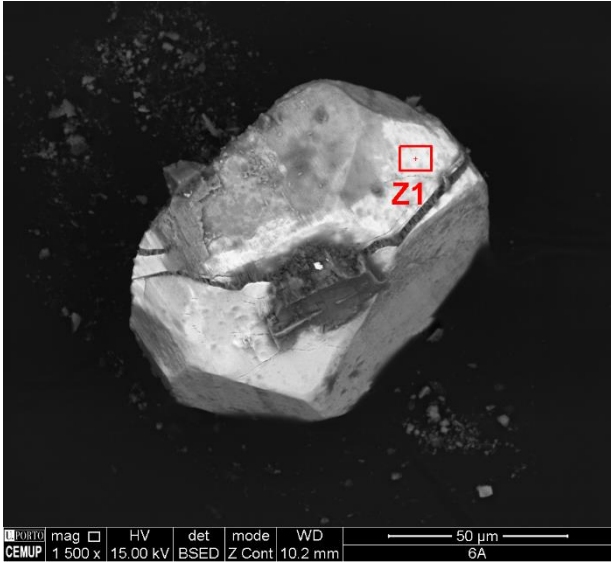
Zircão





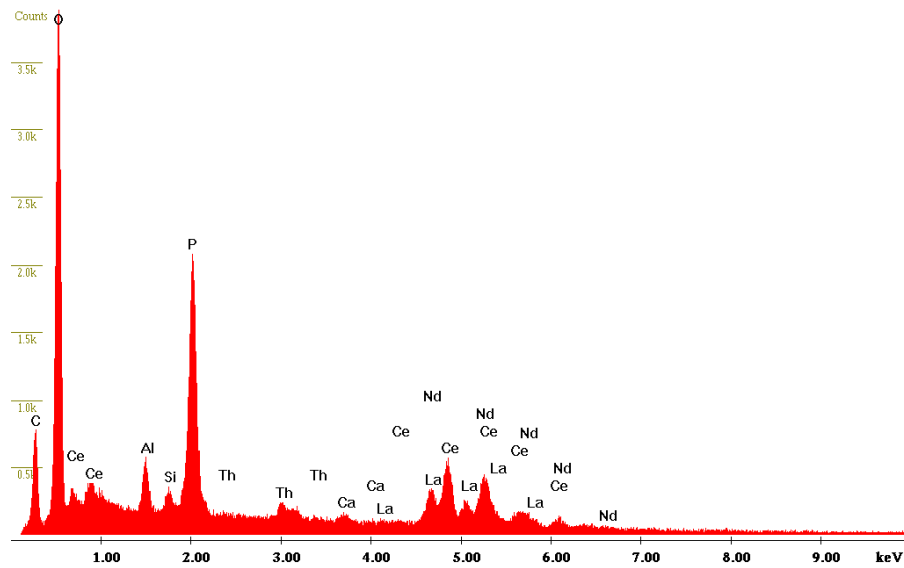
Grão 6A

Monazite com Th



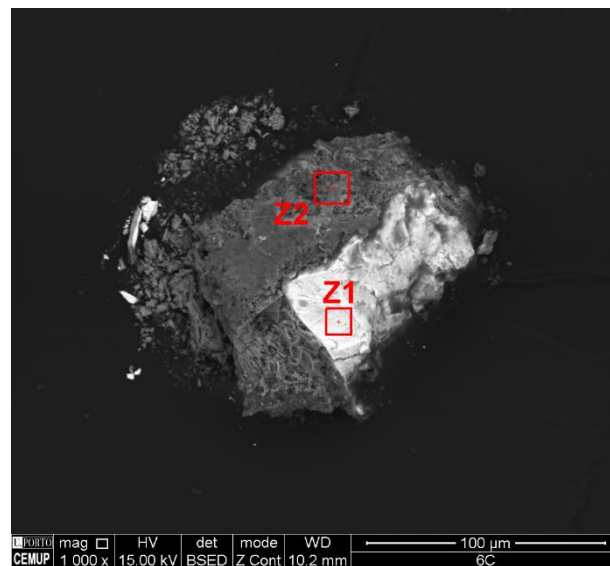
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\6A_Z1.spc

Label A: CEMUP 15 keV 6A Z1



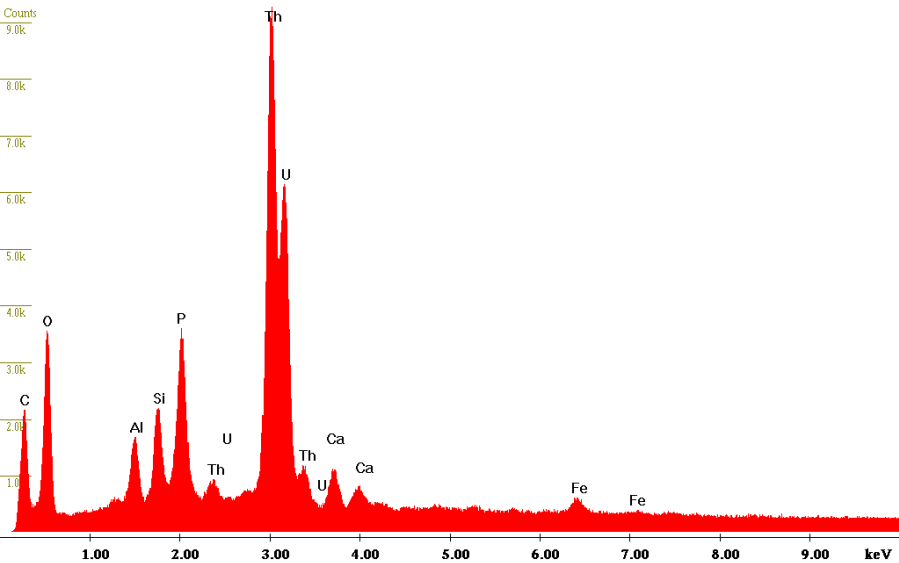
Grão 6C

Fosfato de Th e U; e óxido de Fe com Al, Si e vestígios de Ti



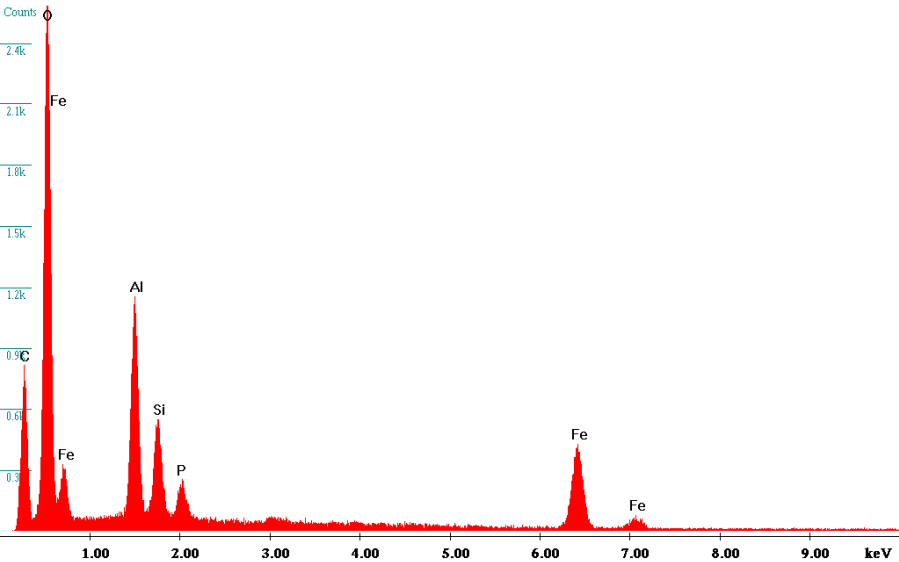
\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\6_C_Z1.spc

Label A: CEMUP 30 keV 6C Z1



\\Support-d8425\\SharedData\\20160308, Fernando Noronha\\EDS\\6_C_Z2.spc

Label A: CEMUP 15 keV 6C Z2



Anexo IV – Resultados obtidos nas análises litogeoquímicas

(Realizadas nos laboratórios ActLabs no Canadá)

Results

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	LOI	Total	Sc	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Unit Symbol	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lower Limit	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01		0.01	1	1	5	20	1	20	10	30	1	0.5	5
Method Code	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
PERD	62.34	16.94	5.23	0.075	1.55	1.39	1.89	4.86	0.756	0.33	3.50	98.86	15	5	81	140	12	20	< 10	90	24	2.0	6
GOA	74.52	14.02	1.56	0.042	0.33	0.52	3.02	5.02	0.148	0.32	1.09	100.6	3	6	10	70	2	30	20	60	24	2.4	13
PALVOS RANDE	64.45	16.48	4.58	0.072	1.38	2.66	2.87	4.80	0.639	0.34	0.47	98.74	11	6	68	110	9	< 20	< 10	70	21	2.0	< 5

Results

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Unit Symbol	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lower Limit	1	2	0.5	1	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	2	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Method Code	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
PERD	217	339	19.0	274	15.0	2	1.0	0.1	6	0.9	13.6	1570	142	269	29.4	102	15.1	2.34	8.00	0.90	4.50	0.80	2.10
GOA	314	67	16.2	78	11.3	3	0.8	0.2	22	1.4	19.2	238	13.3	31.4	3.35	13.1	3.28	0.337	2.88	0.55	2.95	0.50	1.41
PALVOS RANDE	206	453	26.0	246	15.0	2	0.9	0.1	6	1.3	14.0	1520	124	233	25.7	93.1	13.8	2.53	8.20	1.10	5.40	0.90	2.70

Results

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Tl	Pb	Bi	Th	U
Unit Symbol	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lower Limit	0.005	0.01	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01
Method Code	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
PERD	0.300	1.90	0.290	5.0	1.60	3.0	1.20	50	0.1	35.0	8.00
GOA	0.202	1.28	0.188	2.2	4.15	6.8	1.77	28	1.8	9.52	13.5
PALVOS RANDE	0.380	2.50	0.390	5.4	1.40	4.0	1.20	50	0.1	32.9	6.80

QC

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	SiO2	Al2O3	Fe2O3(T)	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	Sc	Be	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	
Unit Symbol	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
Lower Limit	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.01	1	1	5	20	1	20	10	30	1	0.5	5	1	2	
Method Code	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP	
NIST 694 Meas	11.16	1.89	0.74	0.010	0.34	42.66	0.88	0.54	0.120	30.27			1636											
NIST 694 Cert	11.2	1.80	0.790	0.0116	0.330	43.6	0.860	0.510	0.110	30.2			1740											
DNC-1 Meas	47.08	18.66	9.81	0.150	10.03	11.50	1.88	0.22	0.490	0.06	31		153	280	54	260	90	70	14				142	
DNC-1 Cert	47.15	18.34	9.97	0.150	10.13	11.49	1.890	0.234	0.480	0.070	31		148	270	57	247	100	70	15				144.0	
GBW 07113 Meas	71.91	13.19	3.21	0.140	0.14	0.60	2.47	5.41	0.290	0.04	6	4	5										40	
GBW 07113 Cert	72.8	13.0	3.21	0.140	0.160	0.590	2.57	5.43	0.300	0.0500	5.00	4.00	5.00										43.0	
LKSD-3 Meas														90	29		30	150			25	71		
LKSD-3 Cert														87.0	30.0		35.0	152			27.0	78.0		
W-2a Meas	52.87	15.35	10.73	0.160	6.19	11.10	2.18	0.61	1.090	0.13	35	< 1	273		44	80	110	80		1.7			20	191
W-2a Cert	52.4	15.4	10.7	0.163	6.37	10.9	2.14	0.626	1.06	0.130	36.0	1.30	262		43.0	70.0	110	80.0		1.00			21.0	190
SY-4 Meas	50.59	20.73	6.23	0.110	0.51	8.13	7.00	1.68	0.290	0.13	< 1	3	6										1213	
SY-4 Cert	49.9	20.69	6.21	0.108	0.54	8.05	7.10	1.66	0.287	0.131	1.1	2.6	8.0										1191	
CTA-AC-1 Meas																	60	40						
CTA-AC-1 Cert																	54.0	38.0						
BIR-1a Meas	48.01	15.45	11.15	0.170	9.57	13.58	1.81	0.02	0.940	0.03	43	< 1	322	380	51	180	120	70	17				107	
BIR-1a Cert	47.96	15.50	11.30	0.175	9.700	13.30	1.82	0.030	0.96	0.021	44	0.58	310	370	52	170	125	70	16				110	
NCS DC86312 Meas																								
NCS DC86312 Cert																								
NCS DC70009 (GBW07241) Meas															4		910	90	17	10.9			490	
NCS DC70009 (GBW07241) Cert															3.7		960	100	16.5	11.2			500	
OREAS 100a (Fusion) Meas															17		160							
OREAS 100a (Fusion) Cert															18.1		169							
OREAS 101a (Fusion) Meas															46		410							
OREAS 101a (Fusion) Cert															48.8		434							
JR-1 Meas															1	< 20	< 10	< 30	17	1.8	16		243	
JR-1 Cert															0.83	1.67	2.68	30.6	16.1	1.88	16.3		257	
NCS DC86318 Meas																							397	
NCS DC86318 Cert																							369.42	
Method Blank														< 20	< 1	< 20	< 10	< 30	< 1	< 0.5	< 5	< 1		

QC

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	Y	Zr	Nb	Mo	Ag	In	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Unit Symbol	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lower Limit	0.5	1	0.2	2	0.5	0.1	1	0.2	0.1	2	0.05	0.05	0.01	0.05	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01
Method Code	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-ICP	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
NIST 694 Meas																							
NIST 694 Cert																							
DNC-1 Meas	17.0	37						1.0		105	3.70			4.90		0.560							1.90
DNC-1 Cert	18.0	38						0.96		118	3.6			5.20		0.59							2.0
GBW 07113 Meas		393								497													
GBW 07113 Cert		403								506													
LKSD-3 Meas	29.0		7.5	2			2	1.0	2.4			87.7		43.0	7.60	1.40			4.80				2.80
LKSD-3 Cert	30.0		8.00	2.00			3.00	1.30	2.30			90.0		44.0	8.00	1.50			4.90				2.70
W-2a Meas	21.8	98	7.6	< 2					1.0	172	11.0	24.1		13.0	3.40			0.62		0.78			2.10
W-2a Cert	24.0	94.0	7.90	0.600					0.990	182	10.0	23.0		13.0	3.30			0.630		0.760			2.10
SY-4 Meas		535								352													
SY-4 Cert		517								340													
CTA-AC-1 Meas	282										> 2000	> 3000		1180	169	46.9	133	14.7					10.9
CTA-AC-1 Cert	272										2176	3326		1087	162	46.7	124	13.9					11.4
BIR-1a Meas	14.5	15								5				2.60	1.20	0.540	1.90		3.70				1.70
BIR-1a Cert	16	18								6				2.5	1.1	0.55	2.0		4				1.7
NCS DC86312 Meas	1010										> 2000	178		1590			238	32.4	185	34.8	99.4	13.7	87.0
NCS DC86312 Cert	976										2360	190		1600			225.0	34.6	183	36	96.2	15.1	87.79
NCS DC70009 (GBW07241) Meas	134				1.9	2.0	> 1000	2.8	42.9		23.5	58.8	7.80	31.9	12.1		14.7	3.10	20.4	4.20	13.5	2.20	16.0
NCS DC70009 (GBW07241) Cert	128				1.8	1.3	1701	3.1	41		23.7	60.3	7.9	32.9	12.5		14.8	3.3	20.7	4.5	13.4	2.2	14.9
OREAS 100a (Fusion) Meas	131			24							255	468	45.2	145	23.3	3.49			22.2	4.61	14.7	2.25	14.8
OREAS 100a (Fusion) Cert	142			24.1							260	463	47.1	152	23.6	3.71			23.2	4.81	14.9	2.31	14.9
OREAS 101a (Fusion) Meas	170			21							787	1340	125	380	47.1	7.66			30.3	6.14	19.0	2.70	17.8
OREAS 101a (Fusion) Cert	183			21.9							816	1396	134	403	48.8	8.06			33.3	6.46	19.5	2.90	17.5
JR-1 Meas	42.5		14.7	3		< 0.1	3	1.5	21.1		20.4	48.3	6.10	24.0	5.87			1.06				0.700	4.76
JR-1 Cert	45.1		15.2	3.25		0.028	2.86	1.19	20.8		19.7	47.2	5.58	23.3	6.03			1.01				0.67	4.55
NCS DC86318 Meas	> 10000										> 2000	424	737	> 2000	> 1000	19.3	> 1000	501	> 1000	600	> 1000	267	> 1000
NCS DC86318 Cert	17008										1960	430	740	3430	1720	18.91	2095	470	3220	560	1750	270	1840
Method Blank	< 0.5		< 0.2	< 2	< 0.5	< 0.1	< 1	< 0.2	< 0.1		< 0.05	< 0.05	< 0.01	< 0.05	< 0.01	< 0.005	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.005	< 0.01	

QC

Activation Laboratories Ltd.

Report: A16-04064

Analyte Symbol	Lu	Hf	Ta	W	Ti	Pb	Bi	Th	U
Unit Symbol	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lower Limit	0.002	0.1	0.01	0.5	0.05	5	0.1	0.05	0.01
Method Code	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS	FUS-MS
NIST 694 Meas									
NIST 694 Cert									
DNC-1 Meas						6			
DNC-1 Cert						6.3			
GBW 07113 Meas									
GBW 07113 Cert									
LKSD-3 Meas	0.410	4.7		2.1				10.3	4.30
LKSD-3 Cert	0.400	4.80		2.00				11.4	4.60
W-2a Meas	0.310	2.5		3.0	0.48		0.1	2.30	
W-2a Cert	0.330	2.60		0.300	0.200		0.0300	2.40	
SY-4 Meas									
SY-4 Cert									
CTA-AC-1 Meas	1.11		2.53						4.20
CTA-AC-1 Cert	1.08		2.65						4.4
BIR-1a Meas		0.6							
BIR-1a Cert		0.60							
NCS DC86312 Meas	12.4							25.8	
NCS DC86312 Cert	11.96							23.6	
NCS DC70009 (GBW07241) Meas	2.32			2170	1.96	80		29.3	
NCS DC70009 (GBW07241) Cert	2.4			2200	1.8	81.2		28.3	
OREAS 100a (Fusion) Meas	2.08							50.3	135
OREAS 100a (Fusion) Cert	2.26							51.6	135
OREAS 101a (Fusion) Meas	2.41							34.9	412
OREAS 101a (Fusion) Cert	2.66							36.6	422
JR-1 Meas	0.750	4.2	1.89		1.49	21	0.5	27.1	9.00
JR-1 Cert	0.71	4.51	1.86		1.56	19.3	0.56	26.7	8.88
NCS DC86318 Meas	243							66.6	
NCS DC86318 Cert	260.0							67.0	
Method Blank	< 0.002	< 0.1	< 0.01	< 0.5	< 0.05	< 5	< 0.1	< 0.05	< 0.01